

УДК 539.2:541.2:544.1

С.А. Безносок, И.А. Штоббе

Моделирование строения поликонденсатов водорода в квантово-размерных наноструктурах углерода

Введение. Большинство из известных в настоящее время конденсированных состояний вещества хорошо описываются двухуровневой моделью, включающей микроуровень квантов (фононы, магны, поляроны, плазмоны), и макроуровень дефектов (вакансии, дислокации, границы фаз, магнитные и электрические домены, зерна) [1]. Эти два уровня являются фундаментальными. Они, соответственно, описываются законами квантовой и классической физики. Вопрос о соподчиненности двух физик остается до сих пор открытым и дискуссионным. В пограничной области применимости законов квантовой и классической физики обнаруживаются явления мезоуровня вещества, который стыкует микро- и макроуровень в наноматериалах. Решение фундаментального вопроса о статусе физико-химических законов, действующих в области мезоуровня наноматериалов, по отношению к законам микро- и макроуровня, существенно для новых нанотехнологий [2–5]. Получение аккумуляторов водорода на основе процессов его конденсирования в квантово-размерных полостях наноматериалов – одна из таких задач [6]. С этой целью рассматриваются пути создания двух разных форм конденсатов атомов водорода: поликонденсатов водорода и бозе-эйнштейновских конденсатов водорода [7, 8]. Это – гипотетические состояния. Нами изучены квантово-размерные механизмы возможного получения поликонденсатов водорода.

Квантово-размерные поликонденсаты водорода в наноматериалах. Помимо ядра и одиночного электрона в состав квантово-размерных атомов водорода входят составные бозоны роевых электронов. Вклад в распределение электронной плотности Н-атома роевой пары электронов и электрона различен. Электронная пара определяет кинк-сингулярный на границе Н-атома, а электрон определяет касп-сингулярный на ядре Н-атома вклады в электронную плотность [2, 7].

Зависимость поверхности потенциальной энергии квантово-размерного топологически сингулярного атома водорода от его радиуса R представлена на рисунке 1. Видно, что равновесный диаметр квантово-размерного Н-атома со-

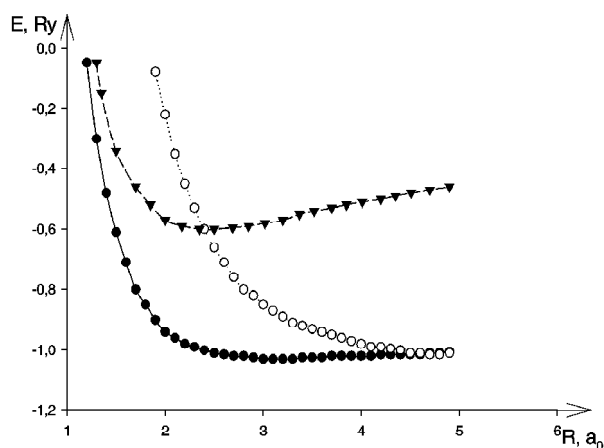


Рис. 1. Энергия квантово-размерного Н-атома для равновесного «кинково-каспового» (—●—) и двух метастабильных: «кинкового» (—▼—) и «каспового» (…○…) распределений плотности

ставляет 0.32 нм с энергией связи 26 кДж/моль относительно инфинитного Н-атома, имеющего «касповый» вид распределения электронной плотности на ядре и экспоненциально убывающую плотность заряда электрона на бесконечности. Заметим, что финитный Н-атом имеет типичный линейный размер и энергию водородной связи в гидридах материалов [6].

Финитность квантово-размерного Н-атома позволяет ввести на мезоуровне особый тип контактного обменного взаимодействия таких атомов, существенно отличный от известного типа обменной ковалентной связи в молекуле H_2 и физического необменного взаимодействия в ассоциате $2H$ [2–5, 7]. Эта контактная химическая связь без образования общих для «атомов в молекуле» молекулярных спин-орбиталей, или супрамолекулярная связь, показана на рисунке 2. Она определяет механизм поликонденсации атомов водорода.

Модель поликонденсата атомов водорода рассмотрена ниже. С целью подтверждения выдвинутых предположений было проведено математическое моделирование и выполнено компьютерное исследование поликонденсации атомов водорода в наноструктурах углерода.

Прежде всего методом нелокального функционала плотности [2] была рассчитана кривая

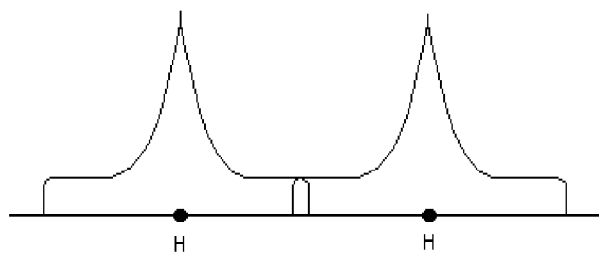


Рис. 2. Квантово-размерные механизмы контактной химической связи без образования общих для «атомов в молекуле» молекулярных спин-орбиталей

энергии атом-атомного супрамолекулярного контактного обменного взаимодействия Н–Н в зависимости от межатомного расстояния. Были получены следующие равновесные параметры связи: межъядерное расстояние $R_0 = 0.10$ нм и энергия связи $E_{\text{связи}} = 51$ кДж/моль.

Нами были исследованы две физические модели, различающиеся положением атомов водорода относительно углеродных атомов в графеновых плоскостях углерода:

1. Финитный атом водорода образует с атомом углерода контактную обменную связь. Атомы углерода образуют супрамолекулярную связь с химически адсорбированным слоем Н-атомов (рис. 3).

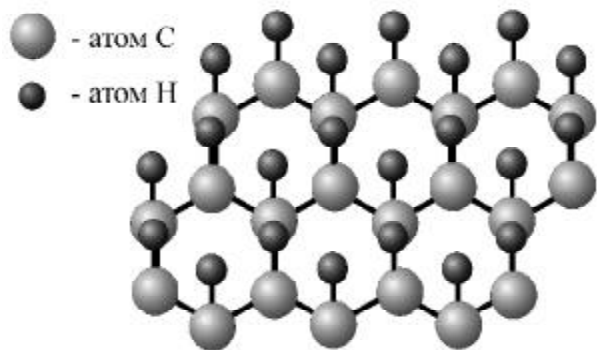


Рис. 3. Супрамолекулярные контактные связи между атомами углерода и водорода в химически адсорбированном монослое водорода

2. Между атомами водорода возникают контактные связи, формирующие фрактальный кластер атомов водорода, который образует ван-дер-ваальсовские связи с поверхностными атомами углерода подложки (рис. 4). В силу того, что не возникает контактного обменного взаимодействия «атом в атом» с углеродной подложкой, образуется более плотная упаковка Н-атомов в поликонденсате.

С целью подтверждения выдвинутой нами модели образования поликонденсата атомов во-

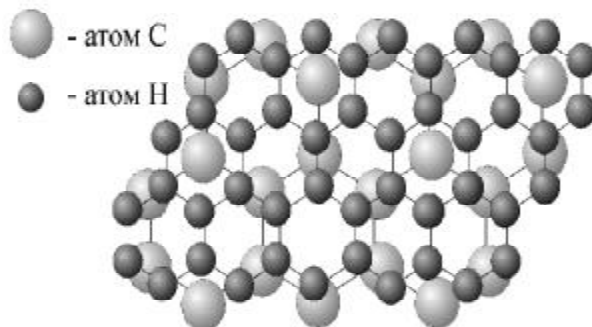


Рис. 4. Супрамолекулярные контактные связи между атомами водорода в физически адсорбированном монослое водорода

дороды проведены компьютерные расчеты структуры антиферромагнитно упорядоченных по спину супрамолекулярных по связи систем. Были определены параметры связи кластеров водорода с учетом взаимодействий до третьей и одиннадцатой координационной сферы Н-атома. Полиномная аппроксимация расчетной кривой потенциальной энергии контактной связи Н–Н имеет аналитический вид:

$$y = 0.0222 \left| \left(\frac{0.0751}{x} \right) \left(\frac{0.0290}{x^2} \right) \left(\frac{0.0017}{x^3} \right) \right|.$$

Этот модельный потенциал использован для построения кривой потенциальной энергии поликонденсата водорода в расчете на пару атомов супрамолекул Н–Н в зависимости от межатомного расстояния r (рис. 5). Эту кривую удобно сравнивать с профилем поверхности потенциальной энергии молекулы H_2 в газовой фазе. В результате расчета нами определены равновесные параметры контактной связи Н – Н при

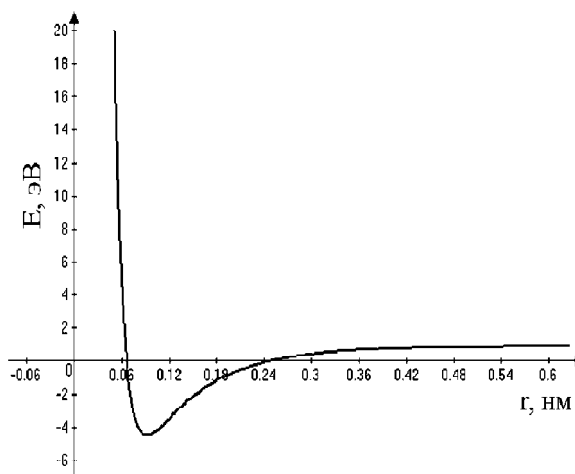


Рис. 5. Модельный потенциал поликонденсата водорода в расчете на пару атомов Н–Н при учете трех координационных сфер

поликонденсации (три координационных сферы учтены): $E_{\text{H-H}} = 475$ кДж/моль, $r_{\text{0H-H}} = 0.086$ нм. Сравнивая их с равновесными параметрами H_2 : $E_{\text{H}_2} = 462$ кДж/моль, $r_{\text{0H}_2} = 0.075$ нм, видно, что в этом случае возможно образование поликонденсата финитных атомов водорода с выделением 13 кДж/моль тепла.

Энергия супрамолекулярного обменного взаимодействия с увеличением числа водородных атомов в кластере увеличивается, при этом длина связи уменьшается. Поэтому должно образоваться поликонденсатное состояние атомов водорода с выходом всех равновесных параметров на насыщение. Процесс поликонденсации имеет критический размер кластерного зародыша. Ко-

личество атомов водорода, приходящееся на один атом углерода в монослое, увеличивается за счет эффекта самоуплотнения конденсата. С ростом числа атомов водорода уменьшается межатомное расстояние H-H и в результате этого плотность укладки атомов возрастает с 1 : 1 (химическая адгезия на углерод) до 3.8 : 1 (физическая адгезия на углерод).

При заполнении полости наноуглерода водородом в соотношении 1: 1 массовая доля водорода составляет порядка 8 вес. %. В случае соотношения 3.8 : 1 в наноструктуре углерода может находиться до 30 вес. % атомов водорода в поликонденсате, который физически адсорбирован на стенках углерода.

Литература

1. Умэдзава Х. Термополевая динамика и конденсированные состояния / Х. Умэдзава, Х. Мацумото, М. Татики: Пер. с англ. М., 1985.
2. Безносюк С.А. Многоуровневое строение, физико-химические и информационные свойства вещества / С.А. Безносюк, А.И. Потехаев, М.С. Жуковский, Т.М. Жуковская Л.В., Фомина. Томск, 2005.
3. Drexler К.Е. Nanosystems (Molecular Machinery, Manufacturing and Computation). New-York, 1992.
4. Beznosyuk S.A. Materials Science & Engineering C. / S.A. Beznosyuk, A.V. Kolesnikov, D.A. Mezentzev, M.S. Zhukovsky, T.M. Zhukovsky. 2002. V. 19. №1.
5. Beznosyuk S.A. Materials Science & Engineering C. 2002. V. 19. №1.
6. Zittel A. Materials Today. 2003. №9.
7. Beznosyuk S.A. Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials / S.A. Beznosyuk, D.A. Mezentzev, M.S. Zhukovsky, T.M. Zhukovsky. // NATO Science Series: II Mathematics, Physics and Chemistry. 2004. V. 172. №1.
8. Beznosyuk S.A. Computational Materials Science / S.A. Beznosyuk, M.S. Beznosyuk, D.A. Mezentzev. 1999. V. 14.
9. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория: Пер. с англ. М., 2001.