Борисюк Віктор Іванович, тимчасово не працює: &laquo;Вплив адсорбованих атомів, молекул і їх кластерів на електронну структуру, провідність та оптичні властивості вуглецевих нанотрубок&raquo; (01.04.05 - оптика, лазерна фі&shy;зика). Спецрада Д 26.001.23 у Київському національному університеті імені Тараса Шевченка МОН України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти і науки України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

БОРИСЮК ВІКТОР ІВАНОВИЧ

УДК 544.723

ДИСЕРТАЦІЯ

ВПЛИВ АДСОРБОВАНИХ АТОМІВ, МОЛЕКУЛ І ЇХ КЛАСТЕРІВ НА

ЕЛЕКТРОННУ СТРУКТУРУ, ПРОВІДНІСТЬ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

01.04.05 – оптика, лазерна фізика

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,

результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Борисюк В. І.

Науковий керівник Неділько Сергій Герасимович,

доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

Київ – 2019

ЗМІСТ

ВСТУП ....................................................................................................................... 20

РОЗДІЛ 1 СУЧАСНИЙ СТАН ТА НЕВИРІШЕНІ ПИТАННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ

СТРУКТУРИ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ІЗ АДСОРБОВАНИМИ НА ЇХ

ПОВЕРХНІ ПРОСТИМИ МОЛЕКУЛАМИ........................................................... 28

1.1. АКТУАЛЬНІСТЬ ТЕОРЕТИЧНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМІВ АДСОРБЦІЇ

ПРОСТИХ, НЕЙТРАЛЬНИХ ТА ЗАРЯДЖЕНИХ, МОЛЕКУЛ ПОВЕРХНЕЮ ВУГЛЕЦЕВИХ

НАНОТРУБОК........................................................................................................ 28

1.2. ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ ЯК АДСОРБЕРІВ МОЛЕКУЛ, ЩО МІСТЯТЬ ІОНИ

ХРОМУ, ВОЛЬФРАМУ ТА МОЛІБДЕНУ ................................................................... 31

1.3. ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕНЬ СКЛАДУ ТА ТИПУ СИСТЕМИ

«ВНТ + МОЛЕКУЛА» - СЕРЕДОВИЩЕ.................................................................. 33

1.4. ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ БУДОВИ ТА ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВУГЛЕЦЕВИХ

НАНОТРУБОК........................................................................................................ 35

1.4.1. Електронна структура вуглецевих нанотрубок ......................... 39

1.5. ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ ВНТ ....................... 41

1.6. ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ПОВЕРХНІ ВНТ............................................................ 43

1.7. ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1.............................................................................. 45

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ РОЗРАХУНКУ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ ТА

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБЛАДНАННЯ............................................................. 47

2.1. ДЕТАЛІ МЕТОДУ РОЗРАХУНКУ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ КЛАСТЕРІВ ВНТ ІЗ

АДСОРБОВАНИМИ НА НИХ МОЛЕКУЛАМИ ........................................................... 47

2.2. ВИЗНАЧЕНННЯ ОПТИМАЛЬНИХ ПАРАМЕТРІВ РОЗРАХУНКІВ ......................... 51

2.2.1. Вибір оптимальних розмірів кластерів ........................................ 51

2.3. ПРИГОТУВАННЯ ЗРАЗКІВ ДЛЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ............. 60

2.4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБЛАДНАННЯ ............................................................. 62

2.5. ПРИКЛАДИ МОРФОЛОГІЇ ПОВЕРХНІ ВИГОТОВЛЕНИХ ЗРАЗКІВ....................... 64

РОЗДІЛ 3 ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ТА СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ

ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ПРИ АДСОРБЦІЇ ГАЛОГЕНОВОДНІВ......... 69

3.1. ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ГАЛОГЕНОВОДНІВ, АДСОРБОВАНИХ НА ПОВЕРХНІ

НЕЛЕГОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ .......................................................... 70

3.2. ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ГАЛОГЕНОВОДНІВ, АДСОРБОВАНИХ НА ПОВЕРХНІ

ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ЛЕГОВАНИХ БОРОМ.................................................... 72

3.3. ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ГАЛОГЕНОВОДНІВ, АДСОРБОВАНИХ НА ПОВЕРХНІ

ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ЛЕГОВАНИХ АЗОТОМ................................................. 74

17

3.4. АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ РОЗРАХУНКУ ПРОСТОРОВОГО РОЗПОДІЛУ ХВИЛЬОВИХ

ФУНКЦІЙ ГАЛОГЕНОВОДНІВ, АДСОРБОВАНИХ НА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБКАХ . 76

3.5. ЗАЛЕЖНІСТЬ ЕНЕРГІЇ ЗВЯЗКУ МІЖ ГАЛОГЕНОВОДНЯМИ ТА ВУГЛЕЦЕВИМИ

НАНОТРУБКАМИ ВІД ВІДСТАНІ МІЖ НИМИ........................................................... 79

3.6 ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3............................................................................... 80

РОЗДІЛ 4 ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ

НАНОТРУБОК ІЗ АДСОРБОВАНИМИ НА ЇХ ПОВЕРХНІ

ШЕСТИВАЛЕНТНИМИ МОЛЕКУЛЯРНИМИ АНІОНАМИ............................. 82

4.1. АДСОРБЦІЯ АНІОНІВ M

VIO4

2-

(MVI

= CR, MO, W) НА ПОВЕРХНІ ВНТ:

НЕЛЕГОВАНИХ ТА ЛЕГОВАНИХ БОРОМ ЧИ АЗОТОМ ............................................. 83

4.2. АДСОРБЦІЯ CRO4

2-

 НА ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ВНТ................................. 94

4.3. АДСОРБЦІЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ АНІОНІВ HCRO4

-

ТА CR2O7

2-

 НА

НЕЛЕГОВАНИХ, ЛЕГОВАНИХ БОРОМ ЧИ АЗОТОМ ВНТ, А ТАКОЖ НА

ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ВНТ ............................................................................ 101

4.4. ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЦІЇ ВІД ПОЛОЖЕННЯ

МА CRO4

2-

 НА ПОВЕРХНІ ВНТ......................................................................... 108

4.5. ВПЛИВ ВІДСТАНІ МА ВІД ВНТ(5,5) ТА ВІД ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ГРУП НА

АДСОРБЦІЮ ВНТ............................................................................................... 111

4.6. ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4 ........................................................................... 114

РОЗДІЛ 5 ВПЛИВ КАТІОНІВ M+ ТА M2+ НА АДСОРБЦІЮ

МОЛЕКУЛЯРНИХ АНІОНІВ ПОВЕРХНЕЮ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ116

5.1. АДСОРБЦІЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ КОМПЛЕКСІВ M

I

2CRO4 (MI

=LI, NA, K) НА

ПОВЕРХНІ ВНТ(5,5) .......................................................................................... 116

5.2. АДСОРБЦІЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ КОМПЛЕКСІВ M

IICRO4 НА ПОВЕРХНІ ВНТ(5,5)

................................................................................................................... 121

5.3. ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ВНТ ДЛЯ

ВИДАЛЕННЯ ТА МОНІТОРИНГУ МОЛЕКУЛЯРНИХ КОМПЛЕКСІВ, ЩО МІСТЯТЬ ХРОМ

У СТАНІ CR (VI)................................................................................................. 123

5.4. АНАЛІЗ ВПЛИВУ МОЛЕКУЛ H2O, O2 ТА N2 НА АДСОРБЦІЮ МОЛЕКУЛ CRO4

2-

ПОВЕРХНЕЮ ВУГЛЕЦЕВОЇ НАНОТРУБКИ. ........................................................... 127

5.5. ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5 ........................................................................... 129

РОЗДІЛ 6 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦЇЇ

МОЛЕКУЛЯРНИХ АНІОНІВ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ ............ 131

18

6.1 ОСОБЛИВОСТІ КОЛИВАЛЬНИХ СПЕКТРІВ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ ІЗ

АДСОРБОВАНИМИ НА ЇХ ПОВЕРХНІ ХРОМАТНИМИ МОЛЕКУЛЯРНИМИ АНІОНАМИ.

................................................................................................................... 137

6.1.1.Реалізація методу коливальної спектроскопії для підтвердження

факту адсорбції МА CrO4

2-

нанорозмірними вуглецевими матеріалами.

................................................................................................................... 139

6.1.2. Експериментальні дослідження КР порошкоподібних ВНТ із

адсорбованими хроматними молекулярними аніонами та їх аналіз із

врахуванням даних теоретичного моделювання................................. 147

6.1.3.Спектроскопія КР вуглецевих наноструктурних матеріалів та

хроматних молекулярних аніонів, співосаджених на поруватій скляній

матриці .................................................................................................... 152

6.2. ОСОБЛИВОСТІ ПОГЛИНАННЯ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ВУГЛЕЦЕВИХ

НАНОМАТЕРІАЛІВ ІЗ АДСОРБОВАНИМИ НА ЇХ ПОВЕРХНІ ХРОМАТНИМИ

МОЛЕКУЛЯРНИМИ АНІОНАМИ (РЕАЛІЗАЦІЯ АБСОРБЦІЙНОГО ТА

ЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО МЕТОДІВ ПО ПІДТВЕРДЖЕННЮ ФАКТУ АДСОРБЦІЇ МА CRO4

2-

НАНОРОЗМІРНИМИ ВУГЛЕЦЕВИМИ МАТЕРІАЛАМИ.)............................................ 157

6.2.1. Застосування спектроскопії поглинання та відбивання для

з’ясування факту адсорбції хроматних молекулярних аніонів на

поверхні вуглецевих наноматеріалів ..................................................... 157

6.2.2. Застосування люмінесцентного методу для підтвердження

реалізації адсорбції хроматних молекулярних аніонів на поверхні

вуглецевих наноматеріалів..................................................................... 161

6.3. ОЦІНКА МОЖЛИВОЇ ЗМІНИ ПРОВІДНОСТІ ГРАФЕНОВОГО ШАРУ ВНАСЛІДОК

АДСОРБЦІЇ МОЛЕКУЛЯРНИХ АНІОНІВ CRO4

2-

..................................................... 166

6.4. ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6............................................................................ 168

ВИСНОВКИ............................................................................................................. 170

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ............................................................... 173

ДОДАТОК А............................................................................................................ 203

ВИСНОВКИ

Результатирозрахунківелектронноїструктурисистемимолекула

адсорбовананаповерхнінелегованихлегованихборомабож

азотомвуглецевихнанотрубокВНТтипутаграфенупоказали

низькуефективністьадсорбціїмолекулНХнанелегованомуграфенітаНТа

такожнавуглецевихматеріалахВМлегованихазотом

Легуванняборомсприяєутвореннюміцнихзв’язківміжвуглецевими

нанотрубкамиігалогеноводнямитаефективнійадсорбціїостанніх

Результатирозрахунківпоказалиефективнувзаємодіюадсорбціяза

механізмомхемосорбціяаніонів



С



таС



ізповерхнеювуглецевихнаноструктурованихматеріалівувакуумі

Легуванняазотомдослідженихвуглецевихнаноструктурзабезпечує

додатковіадсорбційністанидлямолекулярниханіонівтомутакийвид

легуванняпідвищуєадсорбційнуздатністьвуглецевихматеріалівстосовно

аніонів



С



таС





ФункціоналізаціяВНТаміновміснимифункціональнимигрупами

підвищуєадсорбційнуздатністьдоаніонів



С

та

С



уводнихрозчинах

ФункціоналізаціяВНТкисневміснимифункціональнимигрупами

посилюєадсорбціюаніонівС



таС



уводномусередовищіВиявлена

залежністьадсорбціїсполуквідрівнярНводногосередовища

пояснюєтьсяселективнимхарактеромвзаємодіївуглецевихматеріалівіз

молекулярнимианіонами

ЕфективністьвзаємодіїадсорбціяМА



знанотрубкамизокрема

типузростаєдлятрубокізвідкритимикраями

Оптичналазернаспектроскопіяєпотужнимінструментомвиявлення

самогофактуадсорбціївдослідженихсистемахЦетвердженнявипливаєіз

одержаногонамирозрахунковогорезультатущодопомітноїрізницісм





частотивалентнихколиваньмолекулярниханіонів



уїхвільномута

адсорбованомунаповерхністанітаекспериментальногопідтвердженняцих

теоретичнихпередбаченьЯквисновокспектроскопіюКРможна

застосовуватидлямоніторингуадсорбціїМА

наВНТвеликогорадіуса

таграфені

Проявипередбаченоїнашимирозрахункамиадсорбціїхроматних

молекулярниханіонівнаповерхнідослідженихвуглецевихнаноматеріалів

виявленоекспериментальнимшляхомзазмінамивспектрахоптичного

поглинаннядифузноговідбиваннясвітлаталюмінесценціїсистемВММА

порівняноізспектрамивільнихтаускладіхроматноїсоліаніонів







Проявдовгохвильовоїфотолюмінесценціїдіапазоннмв

спектрахсистемиВММАслідпов’язуватиізвипромінювальними

переходамивкомплекснихцентрахфотолюмінесценціїМА



адсорбованийнаповерхнівуглецевогоматеріалущоформуютьсявнаслідок

перерозподілуелектронноїгустиниміжмолекулярниманіономтаатомами

поверхні

Можливиминапрямамипрактичногозастосуваннярезультатів

дисертаційногодослідженняє

створеннясенсорівгалогеноводнівнаосновівуглецевих

нанотрубоклегованихбором

видаленняаніонівважкихметалів



С



та

С



ізгазоподібногосередовищазадопомогоюВНТ

змінаадсорбційнихвластивостейматеріалівнаосновіВНТщодовище

зазначениханіонівшляхомїхлегуванняборомтаазотом

використанняВНТфункціоналізованихаміновміснимигрупамияк

сенсорівсполукатакожякматеріалівдлявидаленнятакихсполукіз

водногосередовища



створеннянаосновіВНТсенсорівхроматниханіоніввсередовищііз

значноюконцентрацієютатобтовсередовищіізхімічнимскладом

типуземноїатмосфери