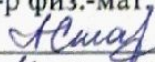


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)  
Механико-математический факультет  
Кафедра теоретической механики (ТМ)

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК


Руководитель ООП  
д-р физ.-мат. наук, профессор  
 А. В. Старченко  
« 4 » июня 2019 г.

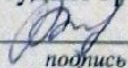
**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА**

**ПРОХОЖДЕНИЕ АТОМОВ ГЕЛИЯ И МОЛЕКУЛ МЕТАНА ЧЕРЕЗ ОДНОСЛОЙНУЮ  
УКЛАДКУ ЗАКРЫТЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

по основной образовательной программе подготовки бакалавров  
направление подготовки  
01.03.03 – Механика и математическое моделирование

Демиденко Ирина Сергеевна

Руководитель ВКР  
д-р физ.-мат. наук, профессор  
 А. М. Бубенчиков  
подпись  
« 4 » июня 2019 г.

Автор работы  
студент группы № 04504  
 И. С. Демиденко  
подпись

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	2
Глава 1 Структуры и свойства углеродных нанотрубок .....	4
1.1 Связь атомов углерода .....	4
1.2 Бездефектные нанотрубки .....	7
1.3 Дефектные нанотрубки .....	12
1.4 Электрические свойства.....	19
1.5 Механические и электромеханические свойства.....	22
Глава 2 Математическая модель .....	25
2.1 Численная модель.....	25
2.2 Диффузионный режим .....	27
2.3 Результаты расчетов.....	31
Заключение .....	34
Список используемой литературы .....	35

## **Введение**

**Цель диссертационного исследования** заключается в теоретическом обосновании возможности построения высокоселективной углеродной мембраны из однослойной укладки параллельных закрытых нанотрубок для разделения метан-гелиевой смеси.

**Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:**

1. Проведен обзор по способам получения, свойствам и имеющимся применениям углеродных трубок.

2. Изучен характер взаимодействия молекул и атомов с отдельной нанотрубкой и определить ее эффективный радиус.

3. Разработана схема набора полной статистики посредством расположения молекул и атомов во входной области прямоугольного паркетизирующего все пространство внутри и около мембраны туннеля.

4. Проведены конкретные расчеты и проанализированы полученные результаты.

**Научная новизна работы** состоит в нахождении эффективных радиусов закрытых нанотрубок, зависящих от локальных скоростей взаимодействующих со структурой молекул и атомов. В теоретическом определении проницаемости слоя параллельно уложенных закрытых нанотрубок в отношении некоторых компонент природного газа и в определении на этой основе селективности разделения бинарной смеси газов. Кроме этого в работе получены новые данные о характере взаимодействия свободных молекул и атомов с рассматриваемой углеродной структурой.

**Практическая ценность работы** заключается в теоретическом обосновании возможности построения производительной и высокоселективной мембраны для разделения атом-молекулярных бинарных газовых смесей.

**Личный вклад автора** связан с написанием обзора по синтезу, свойствам и применениям углеродных нанотрубок. В выполнении расчетов по определению базовой статистики прохождения атомов гелия через рассматриваемую углеродную систему. В проведении расчетов по взаимодействию свободных частиц со структурой и обсуждении физических результатов.

# Глава 1 Структуры и свойства углеродных нанотрубок

## 1.1 Связь атомов углерода

Чтобы понять структуру и свойства нанотрубок, сначала необходимо обсудить структуру и свойства атомов углерода. Атом углерода имеет шесть электронов, два из которых заполняют орбиту  $1s$ . Оставшиеся четыре электрона заполняют  $sp^3$  или  $sp^2$ , а также  $sp$  – гибридную орбиту, ответственную за связывание структур алмаза, графита, нанотрубок или фуллеренов, как показано на рисунке 1.1.

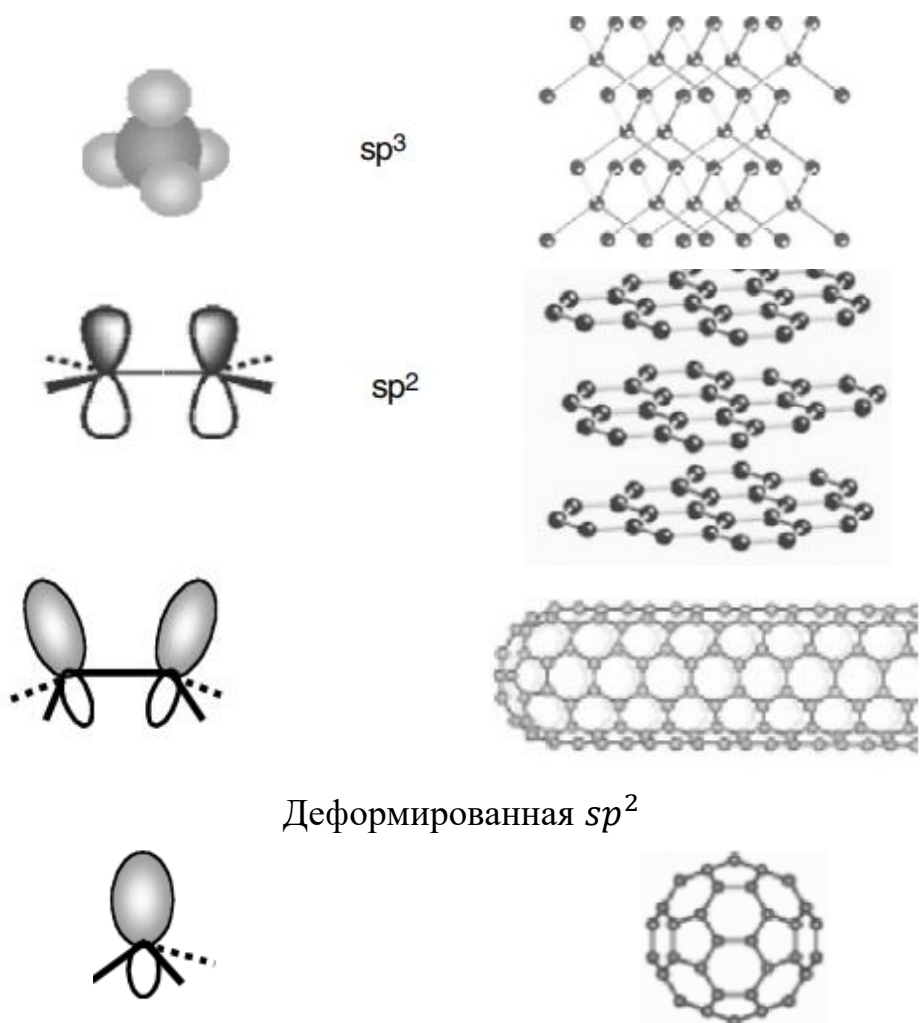


Рисунок 1.1 – Связующие структуры алмаза, графита, нанотрубок и фуллеренов: при прокатке графитового листа для формирования нанотрубки

гибридная орбиталь  $sp^2$  деформируется для повторной гибридизации  $sp^2$  в направлении  $sp^3$  орбитали или смешанной  $\sigma$ - $\pi$  связи. Эта структурная особенность регибридизации, наряду с ограничением электронов, делает нанотрубки уникальными, с их уникальными электронными, механическими, химическими, термическими, магнитными и оптическими свойствами.

В алмазе [2] четырёхвалентный электрон каждого углерода занимает гибридную орбиталь  $sp^3$  и создают четыре эквивалентные ковалентные связи для соединения четырех других атомов углерода в четырех тетраэдрических направлениях. Эта трехмерная блокирующая структура делает алмаз самым твердым из известных материалов. Поскольку электроны в алмазе образуют ковалентные  $\sigma$ -связи и неде локализованные  $\pi$ -связи, алмаз является электроизоляционным. Электроны внутри алмаза прочно удерживаются внутри связей между атомами углерода. Эти электроны поглощают свет в ультрафиолетовой области, но не в видимой или инфракрасной области, поэтому чистый алмаз кажется человеческим глазам прозрачным. Алмаз также имеет высокий показатель преломления, что делает крупные монокристаллы алмаза драгоценными камнями. Алмаз обладает необычайно высокой теплопроводностью.

В графите [3] три электрона с внешней оболочкой каждого атома углерода занимают плоскую гибридную орбиталь  $sp^2$ , образуя три плоские  $\sigma$ -связи с внеплоскостной  $\pi$ -орбиталью (связью). Так создается плоская гексагональная сеть. Силы Ван-дер-Ваальса удерживают листы гексагональной сети параллельно друг другу с шагом 0,34 нм.  $\sigma$ -связь имеет длину 0,14 нм и силу 420 ккал/моль на орбите  $sp^2$  и 0,15 нм и 360 ккал/моль в конфигурации  $sp^3$ . Следовательно, графит прочнее в плоскости, чем алмаз. Кроме того, неплоскостная  $\pi$ -орбиталь или электрон распределяется по графитовой плоскости и делает ее более теплопроводной и

электропроводной. Взаимодействие свободного  $\pi$ -электрона со светом заставляет графит казаться черным. Слабое взаимодействие Ван-дер-Ваальса между графитовыми листами делает графит мягким и, следовательно, идеальным в качестве смазки, поскольку листы легко скользят относительно друг друга.

Углеродные нанотрубки (УНТ) можно рассматривать как полый цилиндр, сформированный из плоских графитовых листов, связанный в нанотрубки в  $sp^2$ . Тем не менее, круговая кривизна приведет к квантовому ограничению и повторной гибридизации  $\sigma$ - $\pi$ , при котором три  $\sigma$ -связи немного смещены; для компенсации  $\pi$ -орбиталь более делокализована вне трубки. Это делает нанотрубки механически более прочными, электрически и термически более проводящими, а также химически и биологически более активными, чем графит. Кроме того, они позволяют включать топологические дефекты, такие как пятиугольники и семиугольники, которые будут включены в гексагональную сеть с образованием колпачковых, изогнутых, тороидальных и спиральных нанотрубок, тогда как электроны будут локализованы в пятиугольниках и семиугольниках из-за перераспределения  $\pi$ -электронов. Для соглашения, мы называем дефект нанотрубки свободным, если он имеет только шестиугольную форму и дефект, если он также содержит топологические дефекты, такие как пятиугольник и семиугольник, или другие химические и структурные дефекты.

Фуллерены ( $C_{60}$ ) состоят из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников [4]. Связь также является  $sp^2$ , хотя смешана с характером  $sp^3$  из-за высокой кривизны. Специальные связывающие структуры в молекулах фуллеренов обеспечили несколько сюрпризов, таких как переход металл-изолятор, необычные магнитные корреляции, очень богатые структуры и свойства электронных и оптических зон, химические функционализации и молекулярная оболочка. Из-за этих свойств фуллерены

широко используются для электронного, магнитного, оптического, химического, биологического и медицинского применения.

## 1.2 Бездефектные нанотрубки

Была проведена огромная работа по изучению бездефектных нанотрубок, включая однослойные и многослойные нанотрубки (ОСНТ и МСНТ). ОСНТ представляет собой полый цилиндр графитового листа, тогда как МСНТ представляет собой группу коаксиальных ОСНТ. ОСНТ была открыта в 1993 году [5,6], через 2 года после открытия МСНТ [1]. Они часто рассматриваются как прямые или упругие изгибающиеся структуры по отдельности или в виде канатов [7] с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Кроме того, электронная дифракция (ЕД), дифракция рентгеновских лучей (ДРЛ), другие оптические спектроскопии также могут быть использованы для изучения структурных особенностей нанотрубок.

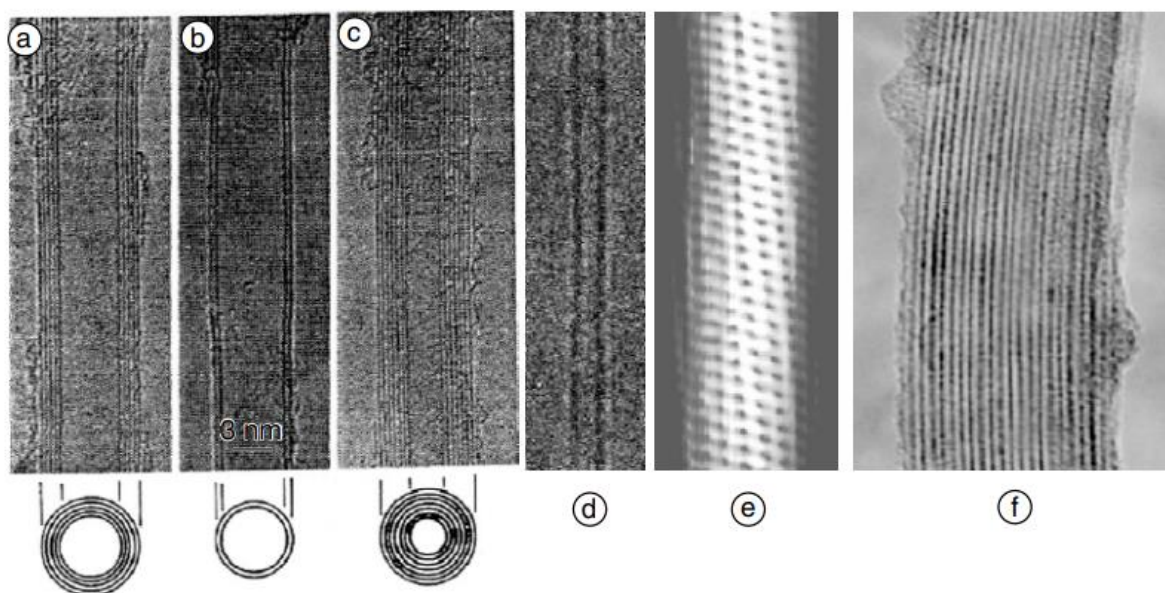


Рисунок 1.2 – Гомогенные нанотрубки гексагональной сети: изображения ПЭМ (a), (b) и (c) для трех многослойных нанотрубки (МСНТ),

впервые обнаруженные Иидзимой в 1991 году [1]; изображение ПЭМ (d) для одностенной нанотрубки (ОСНТ) сначала обнаружено Иидзимой в 1993 г. [5,6], СТМ-изображение атомного разрешения (е) для ОСНТ; и изображение ПЭМ (f) для каната ОСНТ, впервые сообщенный в 1996 году Thess et al. [7].

На рисунке 1.2 показано изображение, полученное с помощью сканирующей туннельной микроскопии с атомным разрешением одной ОСНТ, из которого можно увидеть гексагональную структурную особенность и изображения, полученного просвечивающей электронной микроскопии каната ОСНТ и нескольких МСНТ. ОСНТ может быть визуализирована как полый цилиндр, сформированный путем скручивания графитового листа. Он может быть однозначно охарактеризован вектором  $C$  в терминах набора из двух целых чисел  $(n, m)$ , соответствующих векторам графита  $a_1$  и  $a_2$  (рисунок 1.3) [8]

$$C = na_1 + ma_2 \quad (1.1)$$

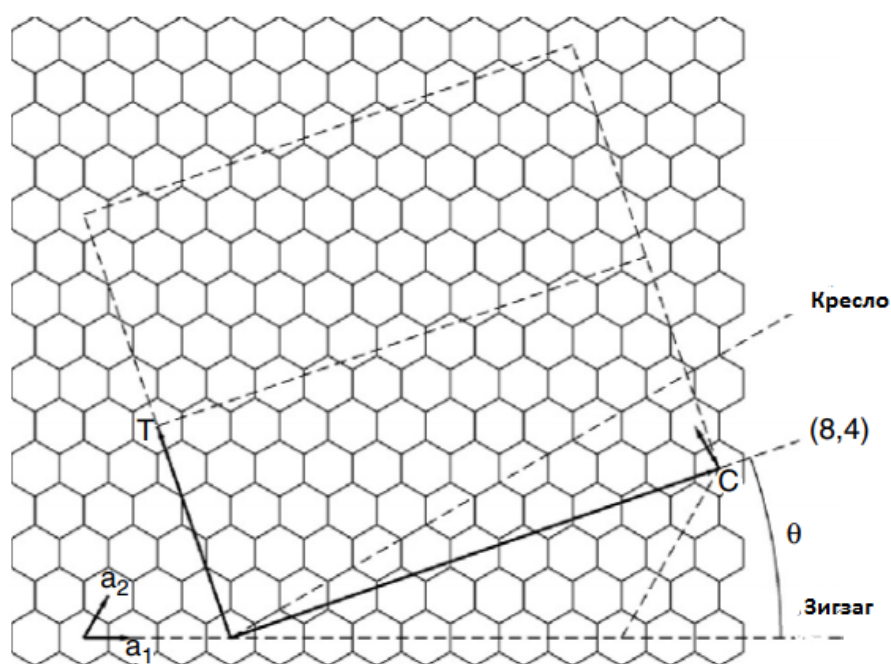


Рисунок 1.3 – Хиральность нанотрубок.

*Нанотрубку  $(n, m)$  формируют, катая графитовый лист вдоль хирального вектора  $C = na_1 + ma_2$ , где  $a_1$  и  $a_2$  - графитовый вектор решетки. Нанотрубка также может характеризоваться диаметром  $|C|, a$*

также хиральным углом  $\theta$  относительно оси зигзага,  $\theta = 0^\circ$ . Диаграмма построена для (8,4) нанотрубки.

Таким образом, ОСНТ строится путём сворачивания листа таким образом, чтобы две конечные точки вектора  $C$  были наложены друг на друга. Эта трубка обозначена как  $(n,m)$  трубка с диаметром заданным уравнением:

$$D = \frac{|C|}{\pi} = a(n^2 + nm + m^2)^{1/2} / \pi, \quad (1.2)$$

где  $a = |a_1| = |a_2|$  - это решетки графита. Трубки с  $m = n$  обычно называют трубами кресла, а  $m = 0$  - зигзагообразными трубами. Другие называются хиральными трубами, причем хиральный угол  $\theta$  определяется как угол между вектором  $C$  и зигзагообразным направлением  $a_1$ :

$$\theta = \tan^{-1}[3^{1/2}m / (m + 2n)] \quad (1.3)$$

$\theta$  в диапазоне от  $0$  для зигзагообразных ( $m = 0$ ) и  $30^\circ$  для кресельных ( $m = n$ ) трубок. Обратите внимание, что  $n \geq m$ .

Постоянная решетки и расстояние между трубами необходимы для генерации ОСНТ, связки ОСНТ и МСНТ. Эти два параметра варьируются в зависимости от диаметра трубки или в радиальном направлении. Большинство экспериментальных измерений и теоретических расчетов согласны с тем, что в среднем длина связи  $d_{cc} = 0,142$  нм или  $a = |a_1| = |a_2| = 0,246$  нм и расстояние между трубками  $d_{tt} = 0,34$  нм [8]. Таким образом, уравнения (1.1) - (1.3) могут использоваться для моделирования различных структур трубки и интерпретации экспериментальных наблюдений. Рисунок 1.4 иллюстрирует примеры моделей нанотрубок.

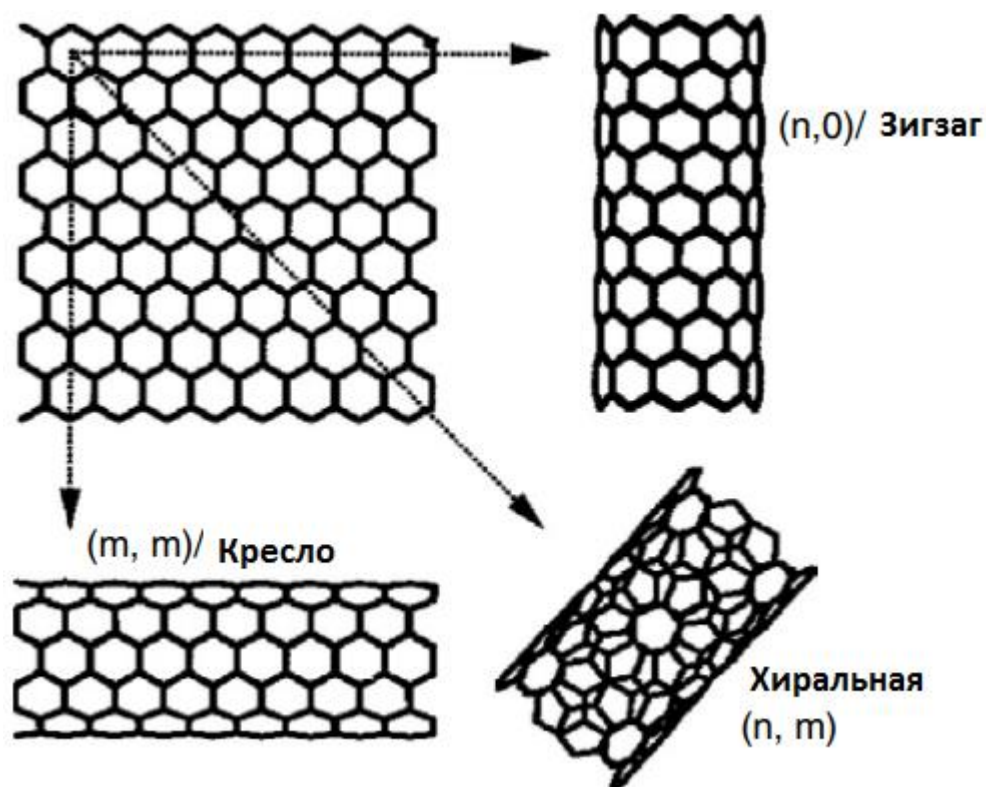


Рисунок 1.4 – Три типичных вида нанотрубки: зигзаг  $(n,0)$ , кресло  $(m,m)$  и хиральная  $(n,m)$ , где  $n > m > 0$  по определению.

*В конкретном примере это  $(10,0)$ ,  $(6,6)$  и  $(8,4)$  нанотрубки.*

Теперь рассмотрим энергию нанотрубок. Энергия деформации, вызванная формированием ОСНТ из графитового листа, пропорциональна  $1/D$  на трубку или  $1/D^2$  на атом [9]. Предполагается, [9-11] что ОСНТ должна иметь толщину не менее 0,4 нм, чтобы обеспечить энергию деформации, и не более 3,0 нм, чтобы поддерживать трубчатую структуру и предотвращать разрушение. Типичный экспериментально наблюдаемый диаметр ОСНТ составляет от 0,6 до 2,0 нм, в то время как сообщалось о более мелких (0,4 нм) или более крупных (3,0 нм) ОСНТ [12]. Большая ОСНТ имеет тенденцию разрушаться, если она не поддерживается другой силой или не окружена соседними трубами, например, как в МСНТ. Было обнаружено, что самая маленькая внутренняя трубка в МСНТ составляет всего 0,4 нм, тогда как внешняя трубка в МСНТ может достигать сотен нм. Но, как правило, диаметр МСНТ больше 2 нм внутри и меньше 100 нм снаружи.

ОСНТ формируется обычно посредством процесса самоорганизации, при котором сила Ван-дер-Ваальса объединяет отдельные ОСНТ в треугольник с постоянным расстоянием решетки 0,34 нм.

Структурная модель представляет особый интерес для получения хиральности трубки  $(n, m)$  из простого структурного соотношения или измеримой экспериментом геометрии  $(D, \theta)$ , потому, что важные свойства нанотрубки являются функцией хиральности трубки. Например, мы можем исключить присутствие всех зигзагообразных трубок в МСНТ из структурных отношений. Расстояние между любыми двумя коаксиальными соседними зигзагообразными трубками  $(n, 0)$  и  $(m, 0)$  составляет  $\Delta D/2 = (0,123 \pi)(n - m)$  из уравнения (1.2) и  $a = 0,246$  нм.

Это, однако, не может быть близко к расстоянию 0,34 нм, необходимому для формирования МСНТ независимо от значений целых чисел  $n$  и  $m$ . Однако МСНТ может быть изготовлена из всех трубок  $(5m, 5m)$ , где  $m = 1, 2, 3$  и т.д. Между всеми МСНТ промежутки равны  $\Delta D/2 = (0,123/\pi) \sqrt{3}(5) = 0,334$  нм, очень близко к 0,34 нм. Экспериментально наблюдаемую МСНТ можно интерпретировать и с точки зрения других моделей. Например, МСНТ также можно рассматривать как прокручиваемый графитовый лист или спиральный графитовый лист, или смесь прокручиваемой структуры и концентрических оболочек [13,14], а не коаксиальные ОСНТ. Эти модели, являются широко используемыми. Но все еще вероятно, что они представляют некоторые из экспериментально наблюдаемых углеродных наноструктур или даже сообщающихся МСНТ, потому что графит действительно показывает различные структуры, такие как графитовые усы и углеродные волокна [3].

Значение хиральности трубки  $(n, m)$  заключается в ее прямой связи с электрическими свойствами нанотрубки. Сканирующая туннельная микроскопия может использоваться для измерения геометрии трубы  $(d, \theta)$ , которая, в свою очередь, может использоваться для получения  $(n, m)$ .

### 1.3 Дефектные нанотрубки

В дополнение к бездефектным нанотрубкам структуры, наблюдаемые на практике, также включают в себя закрытые [15], изогнутые, разветвленные [17] и спиральные МСНТ, а также изогнутые [18], ограниченные [19] и тороидальные [20] ОСНТ. Рисунок 1.5 показывает изображения некоторых из этих структур.

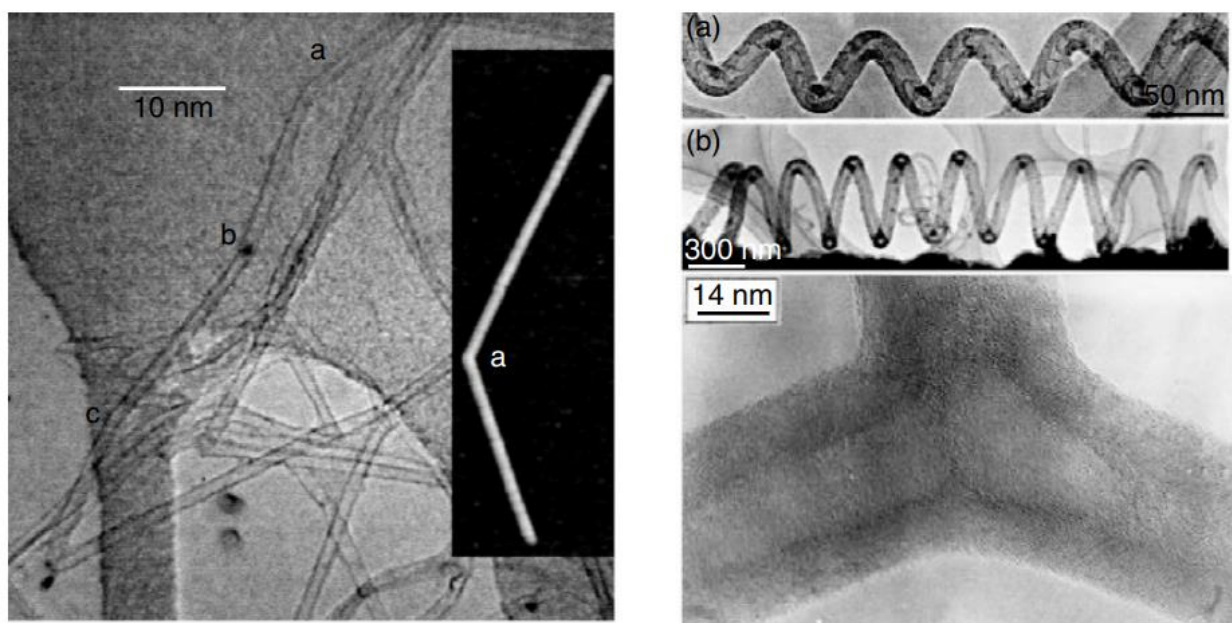


Рисунок 1.5 – Типичные изображения ПЕМ и АСМ (вставка) отдельных изгибов ОСНТ. (a), (b) и (c) обозначают три типичных угла изгиба  $34^\circ$ ,  $26^\circ$  и  $18^\circ$  [18], МСНТ катушки [17] и Y ответвления [16].

Считается, что большинство из этих структур имеют топологические дефекты, такие как пятиугольники и семиугольники, включенные в нанотрубку гексагональной сети. Кроме того, МСНТ также включают нетрубчатые структуры, такие как многостенные углеродные нановолокна и бамбуковые структуры, как показано на рисунке 1.6.

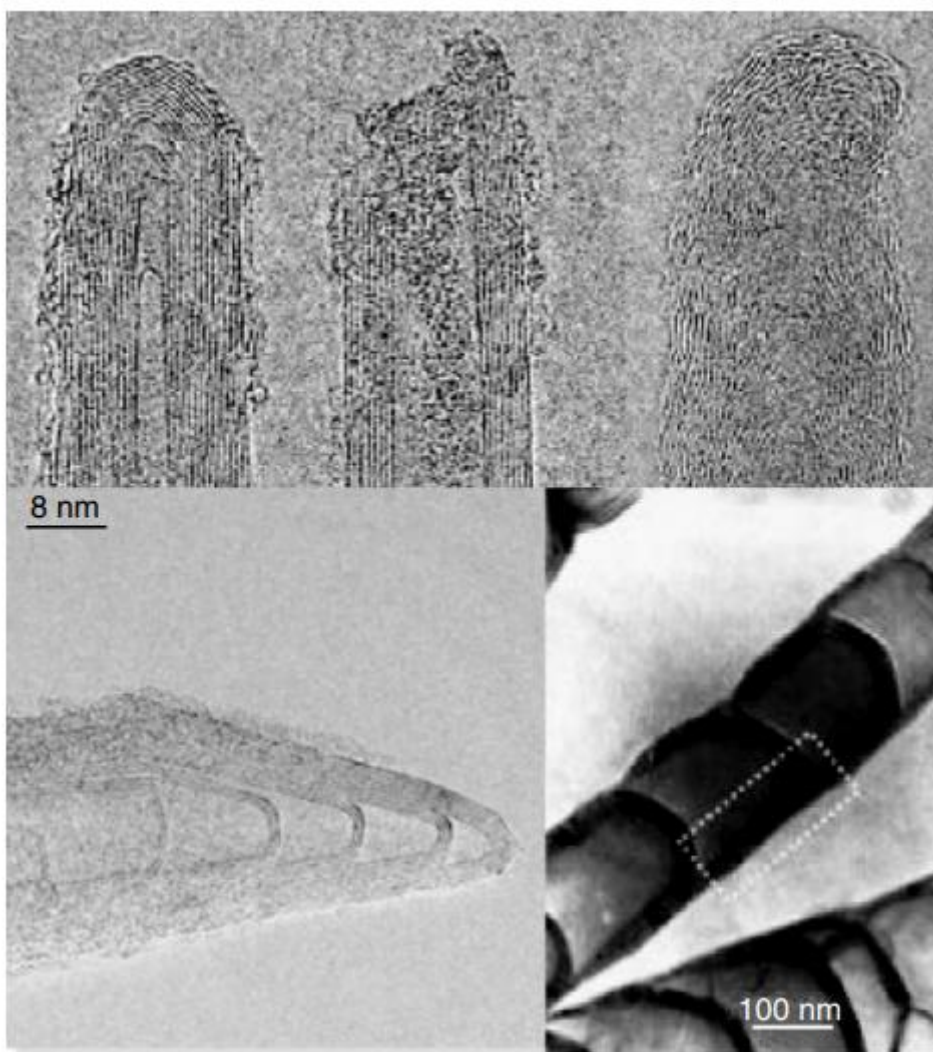


Рисунок 1.6 – Колебания МСНТ и вариаций МСНТ, включая углеродные волокна (УНТ) и бамбуковые структуры.

Бамбуковую структуру можно рассматривать как множество коротких нанотрубок с колпачками. Как правило, большинство ОСНТ не имеют дефектов, тогда как МСНТ относительно более дефектны, содержат либо топологические дефекты (пятиугольник-семиугольник), либо структурные дефекты (прерывистые или конусовидные стены или бамбуковая структура).

Многие подходы были разработаны для моделирования нанотрубок, содержащих топологические дефекты, поскольку эти структуры представляют собой внутритрубные гетеропереходные наноэлектронные устройства [21-24]. Джи Хан в своей книге [44] разработал общий подход и

компьютерную программу для генерации и моделирования конфигураций изогнутых [18], разветвленных [25,26], тороидальных [27] и колпачковых нанотрубок [28]. В этом подходе считается, что один изгиб или каждый изгиб в разветвленной, тороидальной или спиральной нанотрубке соединяет два типа нанотрубок с топологическими дефектами (пары пятиугольник-семиугольник). Угол изгиба между двумя соединенными нанотрубками следует простому топологическому соотношению [18]:

$$\Phi = |\theta_1 \pm \theta_2| \quad (1.4)$$

где  $\theta_1$  и  $\theta_2$  определены в уравнении (1.3). Рисунок 1.7 иллюстрирует подход к построению и генерации структуры модели.

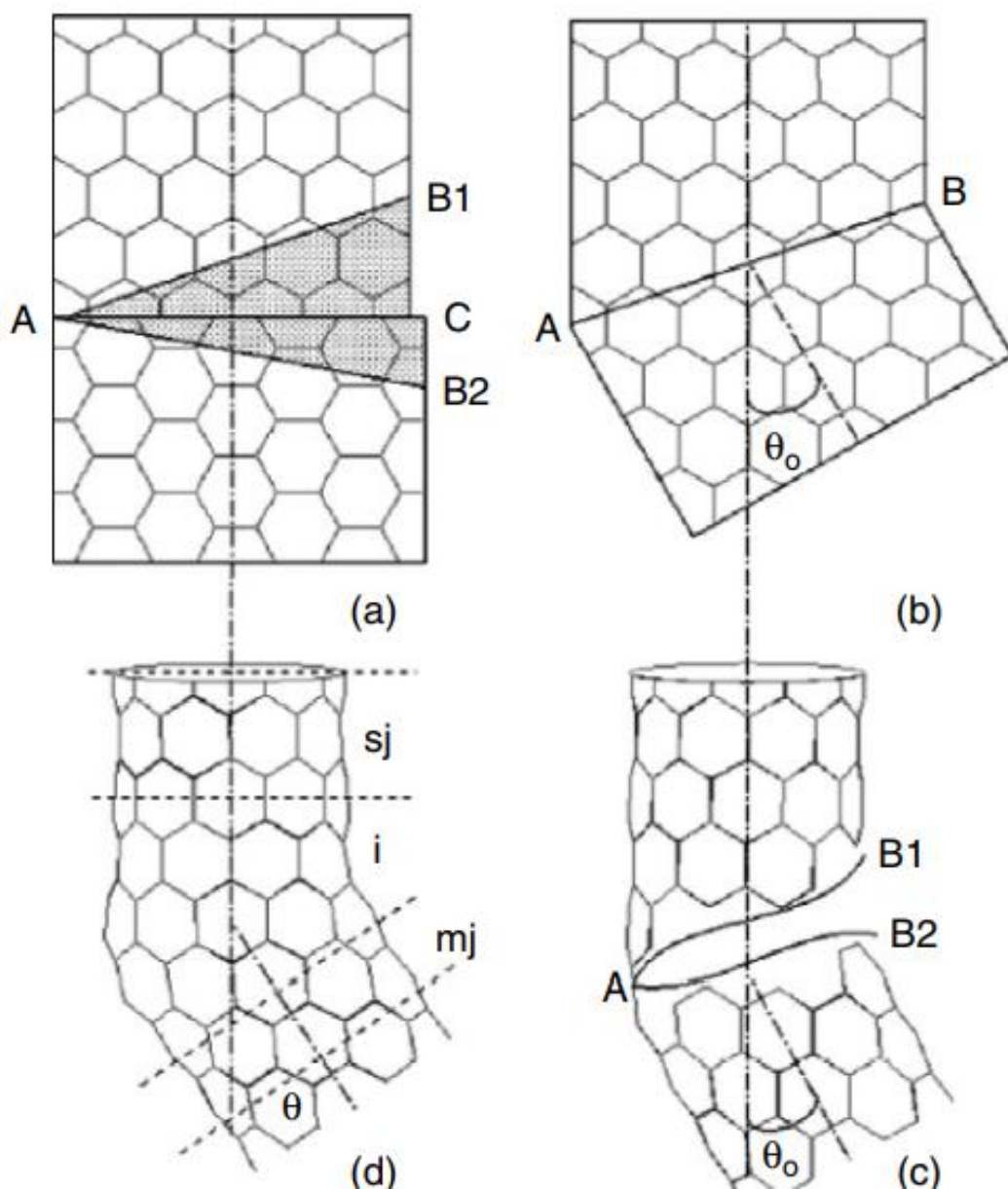


Рисунок 1.7 – Конструкция соединения ОСНТ в изгибе (10,0)-(6,6). (а) и (b) два графитовых листа, представляющих (10,0) и (6,6) нанотрубки, соединенные под углом  $30^\circ$  плоского изгиба; (b) и (c) из плоского изгиба формируется изгиб трубы  $30^\circ$ ; (c) и (d) изгиб  $30^\circ$  ослабляется до изгиба  $36^\circ$  посредством моделирования молекулярной динамики.

*Символы  $s_j$ ,  $t_j$  и  $i$  между четырьмя пунктирными линиями представляют собой элементарные ячейки двух трубок и вид соединения [18].*

Джи Хан смоделировал экспериментально [44] наблюдаемые 2-, 3- и 4-терминальные, тороидальные, и спиральные нанотрубки с использованием методов моделирования молекулярной динамики. Измеренный экспериментально диаметр каждой трубки и угол изгиба используются для определения возможной хиральности трубки. Он обнаружил, что набор хиральностей может быть подобран так, чтобы соответствовать тем же экспериментальным параметрам. Например, крутой изгиб на  $30^\circ$  может быть соединен двумя нанотрубками, удовлетворяющими условиям:

$$m_2 = n_2 (m_1 + 2n_1) / (m_1 - n_1) \quad (1.5)$$

Если  $n_1 = 0$ , то  $m_2 = n_2$ . Это указывает на то, что любая зигзагообразная трубка  $(n_1, 0)$  может быть соединена с любой трубкой  $(m_2, n_2)$  для поворота на  $30^\circ$ . Этот изгиб может быть, например,  $(17, 0)$ - $(10, 10)$ ,  $(17, 1)$ - $(11, 9)$ ,  $(16, 2)$ - $(12, 8)$  и  $(15, 4)$ - $(13, 6)$ . Эти изомеры немного отличаются энергетически.

Структурное моделирование и симуляции позволяют определять количество и положение дефектов в дефектных нанотрубках. На рисунке 1.8 показаны возможные структурные модели, которые соответствуют углу изгиба и диаметру наблюдаемых изгибов ОСНТ на рисунке 1.5.

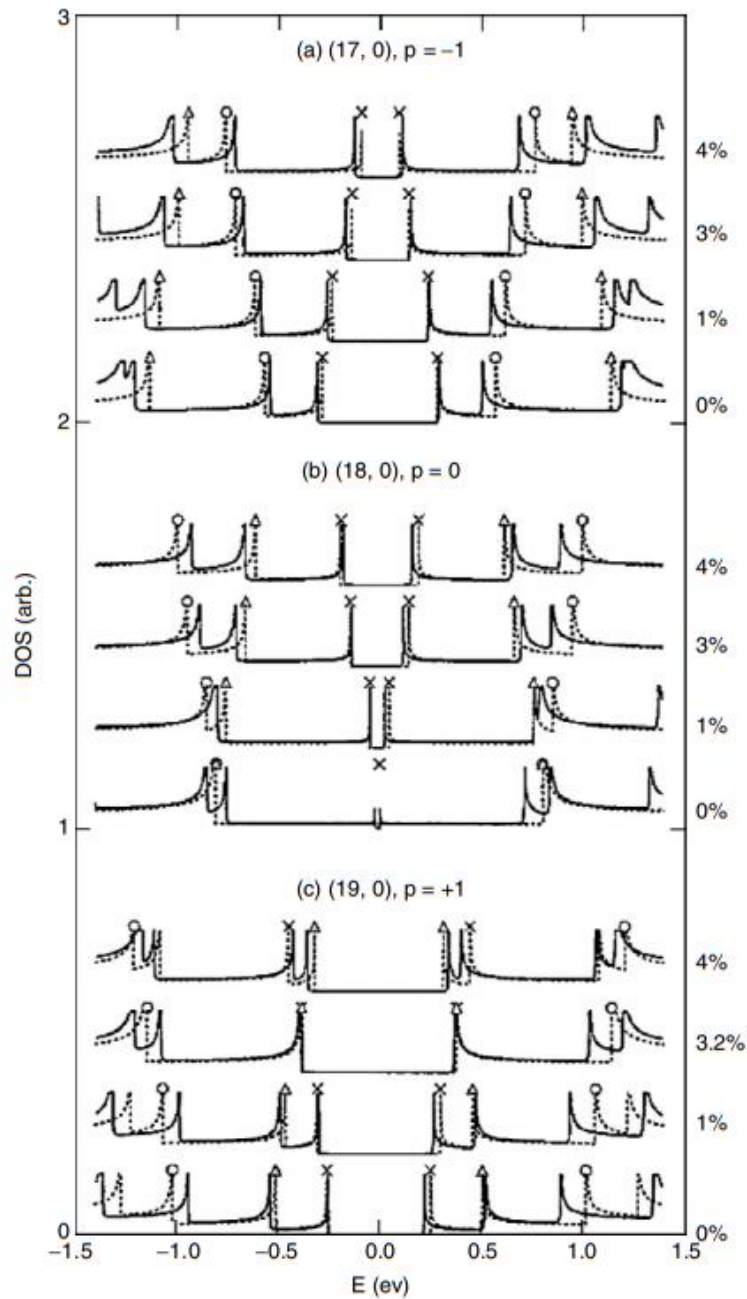


Рисунок 1.8 – Плотность состояния с (пунктирная линия) и без (сплошная линия) рассмотрения  $sp$ -гибридизации для трех типичных ОСНТ. Значения на правой стороне являются пятна. Небольшая запрещенная зона  $0,02$  эВ при нулевой деформации, вызванная искривлением трубки или регибридизация, наблюдается для трубки  $(18,0)$ . К отличительным особенностям электромеханических свойств относятся расщепление и слияние пиков  $VHS$ , включая открытие и закрытие запрещенной зоны [18].

Топологически изгиб на  $0^\circ$  и  $30^\circ$  требует только пары пятиугольниково-семиугольников. В структуре сгиба  $0^\circ$  эта пара сливается вместе. При изгибе

на  $30^\circ$  пятиугольник и семиугольник достигают максимального разделения по окружности трубы. Между этими двумя минимизированными по энергии конфигурациями с уменьшением угла изгиба увеличивается количество пар пятиугольник-семиугольник. Например, три и пять пар пятиугольников-семиугольников должны образовывать изгибы  $26^\circ$  и  $18^\circ$  соответственно.

Это просто – построить разветвленные, тороидальные и спиральные нанотрубки из изогнутых нанотрубок посредством топологической операции слияния, вращения и соединения. Когда два или более изгиба слиты и соединены для образования разветвленных структур, пятиугольники могут быть удалены только с семиугольниками, необходимыми для отрицательной кривизны. По топологической теореме Эйлера – разветвленная структура имеет  $n = [(\text{число семиугольников} - \text{число пятиугольников}) + 12] / 6$ . Таким образом, для получения 3- или 4-разветвленной структуры минимальное количество топологических дефектов составляет 6 или 12 семиугольников. Кроме того, разрешено любое количество пар пятиугольник-семиугольник, но для этого может потребоваться дополнительная энергия.

Напротив, 6 или 12 пятиугольников необходимы, чтобы закрыть два или один конец нанотрубки. Например, фуллерены ( $C_{60}$ ), которые содержат 12, могут быть разрезаны наполовину, чтобы покрыть (5,5) или (9,0) нанотрубку. Тем не менее, для более крупных трубок, особенно для МСНТ, пары пятиугольник-семиугольник могут потребоваться для сокращения нанотрубки до меньшего размера перед закрытием, как показано на рисунке 1.6.

Стоит отметить, что измеренные свойства, например, электропроводность, теплопроводность и модуль упругости могут варьироваться на несколько порядков от образца к образцу. Это происходит потому, что дефектную структуру в МСНТ и случайную ориентацию различных нанотрубок в пленочных или объемных образцах еще предстоит охарактеризовать и сопоставить с интересующими свойствами, которые в

основном являются одномерными. Эти измерения, однако, все еще представляют практический интерес.

## 1.4 Электрические свойства

Электрические свойства нанотрубок получили наибольшее внимание в исследованиях и применениях нанотрубок. Чрезвычайно малый размер и высокосимметричная структура обеспечивают замечательные квантовые эффекты, электрические, магнитные свойства нанотрубок. Ранние экспериментальные измерения [21-30] подтвердили многие необычные электрические свойства [32-37], для характеристики квантового провода ОСНТ, пучка ОСНТ и МСНТ, а также металлические и полупроводниковые характеристики ОСНТ.

В простейшей модели электронные свойства нанотрубки, полученные из дисперсии связи графитового листа с волновыми векторами  $(k_x, k_y)$

$$E(k_x, k_y) = \pm \gamma \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \left(\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right)\right)^2 \right\} \quad (1.6)$$

где  $\gamma$  - параметр ближайшего соседа,  $a$  - постоянная решетки.  $\gamma = 2,5-3,2$  эВ от различных источников [29-37] и  $a = 0,246$  нм.

Когда графит переворачивается, чтобы сформировать нанотрубку, периодическое граничное условие накладывается вдоль окружности трубки или в направлении  $C$ . Это условие квантового двумерного волнового вектора  $k = (k_x, k_y)$  вдоль этого направления удовлетворяет уравнению  $kC = 2\pi q$ , где  $q$  - целое число. Это ведёт к следующему состоянию, при котором возникает металлическая проводимость:

$$(n - m) = 3q \quad (1.7)$$

Таким образом, можно сказать, что одна треть трубок является металлической, а две трети - полупроводниковой. Зазор для полупроводниковой трубки дает

$$E_g = 2d_{cc}\gamma/D \quad (1.8)$$

Ширина запрещенной зоны полупроводниковой трубки диаметром 1 нм составляет примерно от 0,70 до 0,9 эВ. Это отношение хорошо согласуется с экспериментальными измерениями сканирующей туннельной микроскопии для одиночных ОСНТ [35,36]. Измерения также подтверждают плотность состояния или структуру полосы, предположенную по дисперсии связь графита с трубчатым периодическим граничным условием.

Лист из графита не учитывает эффект кривизны или повторной  $\sigma$ - $\pi$  гибридизации. Этот эффект был исследован с использованием различных подходов, в том числе из первых принципов *ab-initio* вычислений [38-42,50]. Обнаружено, что  $\sigma$ - $\pi$  гибридизация может открыть небольшую запрещенную зону ( $\sim 0,02$  эВ) для меньших ( $< 1,5$  нм) металлических трубок, не являющимися креслами, как видно из рисунка 1.8. Исследование сканирующей туннельной микроскопии действительно подтверждает наличие такой маленькой щели для  $n - m = 3q$  ОСНТ [41]. Однако, этот эффект очень быстро исчезает с изменением диаметра трубки. В принципе, только трубки с изгибом являются по сути металлическими.

Межтрубное соединение необходимо учитывать, когда результаты ОСНТ используются для каната ОСНТ или МСНТ. Расчеты показывают интересные свойства сцепления между трубами. Межтрубная муфта вызывает небольшую запрещенную зону для некоторых металлических трубок [42], но уменьшенная запрещенная зона на 40% для полупроводниковых [43] трубок в веревке ОСНТ. Аналогичные наблюдения можно ожидать и для МСНТ, но между трубками муфта относительно меньше из-за большего диаметра в МСНТ. Например, предсказано, что две металлические трубки (5,5) и (10,10) в коаксиальном МСНТ могут одновременно открывать небольшой зазор [43], но (10,10) и (15,15) трубки в МСНТ остаются металлическими из-за меньшего количества межтрубных соединений для больших трубок. Все полупроводниковые трубки в МСНТ имеют тенденцию быть полуметаллическими, как графит из-за уменьшенной запрещенной зоны для больших трубок и дырка-электронное соединение

для многослойной связи. Большое количество экспериментов на отдельных образцах МСНТ действительно показывают преобладающую металлическую или полуметаллическую природу МСНТ, в то время как сообщалось о небольшой ширине запрещенной зоны, что объяснялось наличием дефектов или электрического контактного барьера.

Экспериментально подтверждено, что одна ОСНТ [32], веревка ОСНТ [33] или МСНТ [34] ведут себя как квантовый провод по своей природе из-за эффекта удержания на окружности трубки. Канат МСНТ или ОСНТ можно рассматривать как параллельную сборку отдельных ОСНТ. Проводимость для ОСНТ, веревки ОСНТ или МСНТ задается формулой:

$$G = G_o M = (2e^2 / h) M \quad (1.9)$$

где  $G_o = (2e^2 / h) = (12,9 \text{ k}\Omega)^{-1}$  – это квантованная проводимость,  $M$  – число проводящих каналов, включающие эффекты электрон-электронной связи и межтрубной связи в дополнение к внутренним каналам.  $M = 2$  для идеального ОСНТ. Число  $M$ , однако, определяется не только собственными свойствами нанотрубки, но также посредством межтрубной связи, как обсуждалось выше, и рассеивателей, таких как дефекты, примеси, структурные искажения, связь с подложкой и контакты. Поэтому экспериментально измеренная проводимость, намного ниже квантованной величины. Измеренное сопротивление для одной ОСНТ составляет  $\sim 10 \text{ k}\Omega$  [44] по сравнению с идеальным значением  $12,9 / 2$  или  $6,45 \text{ k}\Omega$ .

Большое теоретического внимания было уделено электронным свойствам гетерогенных нанотрубок, особенно изогнутым и разветвленным структурам [18,21-25,45,46]. У этих структур есть три основных особенности. Во-первых, эти структуры являются молекулярными имитаторами 2- или 3-концевых гетеропереходов, которые соединяют два или три разных нанотрубки в форме А-В или А-В-С, в которых А, В или С могут быть металлической или полупроводниковой трубкой. Во-вторых, локализованные состояния появляются в соединительной области, содержащей пятиугольники и семиугольники. Вне этой области каждая трубка сохраняет

свою собственную полосовую структуру или плотность состояния. В-третьих, эта область может быть или не быть проводящей, в зависимости от того, как соединены трубки.

## 1.5 Механические и электромеханические свойства

$\sigma$ -связь является самой сильной в природе, и поэтому рассматривается нанотрубка, которая структурирована со всеми  $\sigma$ -связями. Как экспериментальные измерения, так и теоретические расчеты согласны с тем, что нанотрубка такая же жесткая, как и алмаз, с самым высоким модулем Юнга и прочностью при растяжении. Большинство теоретических расчетов проводятся для идеальных структур и дают очень последовательные результаты [27,47,48].

В целом, разные типы бездефектных нанотрубок прочнее графита. Это в основном потому, что осевой компонент  $\sigma$ -связи значительно увеличивается, когда графитовый лист сворачивается для образования бесшовной цилиндрической структуры или ОСНТ. Модуль Юнга не зависит от хиральности трубки, но зависит от ее диаметра. Наибольшее значение имеют трубки диаметром от 1 до 2 нм, это около 1 ТПа. Большая трубка приближается к графиту, а меньшая менее механически устойчива. Когда разные по диаметру ОСНТ составляют коаксиальную МСНТ, модуль Юнга примет наибольшее значение ОСНТ плюс вклады от коаксиальной межтрубной связи или сил Ван-дер-Ваальса. Таким образом, модуль Юнга для МСНТ выше, чем ОСНТ, обычно от 1,1 до 1,3 ТПа, как определено экспериментально и теоретически. С другой стороны, когда многие ОСНТ держатся вместе в связке или веревке, слабые силы Ван-дер-Ваальса вызывают сильный сдвиг среди связанных ОСНТ, что уменьшает модуль Юнга. Экспериментально показано, что модуль Юнга уменьшается от 1 ТПа

до 100 ГПа, когда диаметр пучка ОСНТ увеличивается с 3 нм (около 7 (10,10) ОСНТ) до 20 нм [49].

Влияние эластичных свойств нанотрубки на её деформацию также очень примечательно. Большинство твердых материалов терпят не удачу с деформацией 1% или менее из-за распространения дислокаций и дефектов. Теория и эксперимент показывают, что УНТ могут выдерживать растяжение до 15% до разрушения [27]. Таким образом, предел удельной прочности нанотрубки может достигать 150 ГПа, предполагая 1 ТПа для модуля Юнга. Такое высокое напряжение объясняется упругой деформацией, при которой высвобождается высокое напряжение. Эластичная потеря устойчивости также существует в деформации скручивания и изгиба нанотрубок. Все упругие деформации, включая растяжение и сжатие, скручивание и изгиб в нанотрубке нелинейны, характеризуются упругой деформацией до ~ 15% или даже более высокое напряжение. Это еще одно уникальное свойство нанотрубок, и такая высокая степень упругой деформации для нескольких мод деформации возникает в результате регибридизации  $sp^2$  в нанотрубках, через которые напряжение освобождается.

Однако регибридизация  $sp^2$  приводит к изменению электронных свойств нанотрубки. Позицию вектора в деформированной нанотрубке или графитовом листе можно записать как  $r = r_0 + \Delta r$ , где  $r$  может быть деформированным вектором решетки  $a$  или хиральным вектором  $C$ , описанным в разделе 1.4. Используя аналогичный подход к получению электронных свойств нанотрубки из графита, получены следующие соотношения [50]:

$$E_g = E_{g0} + \text{sgn}(2p + 1) 3\gamma [(1 + \nu) (\cos 3\theta) \varepsilon_l + (\sin 3\theta) \varepsilon_r] \quad (1.12)$$

В этом отношении  $E_{g0}$  представляет собой запрещенную зону, заданную уравнением (1.6);  $\theta$  – определенный в уравнении (1.3) хиральный угол нанотрубки;  $\varepsilon_l$  и  $\varepsilon_r$  – растяжение и скручивание соответственно; и  $\nu$  коэффициент Пуассона. Параметр  $p$  определяется как  $(n - m) = 3q +$

$p$ , такое что  $p = 0$  для металлической трубки;  $p = 1$  для полупроводниковой трубки типа I, например, (10,0); и  $p = -1$  для полупроводниковой трубки типа II, например, (8,0). Таким образом, функция  $sgn(2p + 1) = 1, 1$  и  $-1$ , соответственно, для этих трех типов труб. Уравнение (1.12) показывает, что всехиральные или асимметричные трубки ( $0 < \theta < 30^\circ$ ) будут испытывать изменения в электронных свойствах при растяжении или деформация кручения, тогда как симметричное кресло или зигзагообразные трубки могут или не могут изменить свои электронные свойства. В асимметричных трубках любое напряжение вызовет асимметричную  $\sigma$ - $\pi$ -гибридизацию и, следовательно, изменение электрических свойств. Однако влияние деформации на симметричную трубку не так просто.

Наиболее интересным является переход металл-изолятор. Трубка кресла по своей сути металл, открывающий запрещенную зону при кручении. Зигзагообразная ( $3q, 0$ ) металлическая трубка открывает запрещенную зону при растягивающей деформации, а не при кручении. Хиральная металлическая трубка, например, (9,3) откроет запрещенную зону в любом случае. Вышеприведенная теория также может быть распространена на изгиб труб. Для чистого изгиба, где растяжение и сжатие связки компенсируют друг друга вдоль окружности трубы без деформации кручения, ширина запрещенной зоны не должна изменяться по сравнению с предсказанным из уравнения (1.12). Тем не менее, есть исключения. Например, когда ОСНТ, закрепленная с обоих концов двумя электродами, подвергается деформации изгиба, деформация также создает растягивающее напряжение. Переход металл-изолятор (полупроводник) и уменьшение проводимости с деформацией, в этом случае, наблюдаются экспериментально. Эксперименты подтвердили предполагаемые электромеханические свойства нанотрубок или электронный отклик на механическую деформацию [51,52].

## Глава 2 Математическая модель

### 2.1 Численная модель

Исследования процесса взаимодействия перемещающейся молекулы с атомами углеродной структуры, основано на применении математической модели и численных методов решения основной задачи динамики молекулы. Взаимодействие между отдельными атомами или молекулами определяется классическим потенциалом Леннарда-Джонса. Взаимодействие же со структурой описывается по закону независимости действий как сумма воздействий каждого атома структуры на рассматриваемую пробную молекулу. Согласно этому закону, если на материальную точку действует несколько сил, то они сообщают ей ускорение, равное геометрической сумме тех ускорений, которые они сообщили бы ей, действуя отдельно.

В проекциях на оси координат уравнения движения взаимодействующей с углеродной структурой молекулы запишутся следующим образом:

$$m \frac{dU}{dt} = X', m \frac{dV}{dt} = Y', m \frac{dW}{dt} = Z',$$
$$\text{где } X' = \sum_{j=1}^{N_p} X'_j, Y' = \sum_{j=1}^{N_p} Y'_j, Z' = \sum_{j=1}^{N_p} Z'_j \quad (2.1)$$

Здесь  $X'$ ,  $Y'$ ,  $Z'$  – проекции равнодействующей ван-дер-ваальсовских сил от атомов углеродной структуры, которые определяются как простые суммы силовых вкладов от узлов линейных кристаллов,  $N_p$  – количество атомов в рассматриваемой углеродной структуре. Далее, введем в рассмотрение величины  $X, Y, Z$ :  $mX = X', mY = Y', mZ = Z'$ ,  $m$  – масса проникающей молекулы. Тогда в новых переменных уравнения (2.1) можно переписать в виде:

$$\frac{dU}{dt} = X, \frac{dV}{dt} = Y, \frac{dW}{dt} = Z,$$
$$\text{где } X = \sum_{j=1}^{N_p} a_j \frac{x-x_j^0}{\rho_j}, Y = \sum_{j=1}^{N_p} a_j \frac{y-y_j^0}{\rho_j}, Z = \sum_{j=1}^{N_p} a_j \frac{z-z_j^0}{\rho_j} \quad (2.2)$$

Здесь индексом ноль отмечены координаты узлов углеродной структуры,  $a_j$  – величина ускорения, которое приобретает пробная молекула под действием  $j$ -го атома рассматриваемой углеродной структуры. Эта величина через параметры потенциала Леннарда–Джонса и расстояния до атома структуры выражается следующим образом:

$$a_j = 24 \frac{\varepsilon}{m\rho_j} \left(\frac{\sigma}{\rho_j}\right)^6 \left[ 2 \left(\frac{\sigma}{\rho_j}\right)^6 - 1 \right] \quad (2.3)$$

В формуле (2.3)  $\rho_j$  – расстояние между рассматриваемой пробной молекулой и  $j$ -тым атомом углеродной структуры;  $\sigma$  и  $\varepsilon$  – параметры взаимодействия пар веществ, входящие в  $LJ$  - потенциал.

Если уравнения (2.2) дополнить кинематическими соотношениями, определяющими скорость точки:

$$\frac{dx}{dt} = U, \frac{dy}{dt} = V, \frac{dz}{dt} = W, \quad (2.4)$$

Тогда получим систему шести обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка относительно шести неизвестных:  $x, y, z, U, V, W$ . Записанные уравнения необходимо решать при следующих начальных условиях:

$$x|_{t=0} = x^0, y|_{t=0} = y^0, z|_{t=0} = z^0, \quad (2.5)$$

$$U|_{t=0} = U^0, V|_{t=0} = V^0, W|_{t=0} = W^0, \quad (2.6)$$

Для решения этой системы будем использовать метод Рунге-Кутты стандартного четвертого порядка точности.

Для определения проницаемости рассматриваемой углеродной структуры необходимо сначала найти минимальную скорость прохождения  $W_{min}$ . В процессе нахождения  $W_{min}$  проводится около десятка запусков пробной частицы газа с начальной средней тепловой скоростью по направлению нормали к поверхности структуры. Тогда можно зафиксировать факт прохождения сквозь структуру пробной частицы газа или же ее отталкивание.

В зависимости от расстояния между осями нанотрубок в структуре меняется и значение величины  $W_{min}$ . Таким образом, частицы, двигающиеся по направлению к нанотрубкам, имеют ненулевую вероятность пройти энергетический барьер, если при этом их скорость будет выше минимальной скорости прохождения.

Вероятность прохождения слоя из закрытых нанотрубок будем определять на базе функции распределения Максвелла как долю молекул, прошедших энергетический барьер, из числа падающих на поверхность барьера частиц. Тогда для слоя с ненулевой потенциальной энергией взаимодействия с пробной частицей газа доля прошедших через него частиц будет определяться предельной величиной их нормальной скорости. Эту величину можно найти по следующей формуле:

$$D = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \alpha^{3/2} \int_{W_{min}}^{\infty} \exp(-\alpha W^2) W^2 \frac{S_1}{S_2} dW. \quad (2.7)$$

где  $\alpha = \frac{m}{2kT}$ ,  $S_1$  – площадь окна проницаемости,  $S_2$  – площадь ячейки.

В результате расчетов было выбрано оптимальное расстояние в плане разделения метан – гелиевой смеси  $d = 0.57$  нм. Тогда минимальная скорость прохождения структуры атомом гелия  $W_{min} = 700$  нм/нс (определена методом запуска пробной частицы) и вероятность прохождения  $D = 14.6\%$ . Для молекул метана структура оказалась непроходимой.

## 2.2 Диффузионный режим

В этом режиме в газовой фазе молекулы среды движутся хаотично и равновероятно выходят из граней отдельной параллелепипедной ячейки, имеющей размер порядка  $\lambda$  (средняя при данной температуре и давлении длина свободного пробега молекул). При нормальных условиях это примерно 100 нм. В рассматриваемом случае ячейка имеет размеры 0.57 нм на 6.82 нм. Из-за столь малых размеров равновероятный выход из ячейки не является обязательным, поскольку внутри столь малого объема столкновения

являются очень редкими. Если в центр достаточно крупного фрагмента структуры поместить определенное количество молекул газа, то в результате выравнивания концентрации они с равной вероятностью будут расползаться по всем шести направлениям. Однако при работе любой мембраны принимается, что равновесие по четырем направлениям вдоль поверхности мембраны уже достигнуто. Поэтому реальный обмен массой происходит лишь в поперечном направлении. В связи с этим, для подвижных частиц, уже попавших в мембрану, остается лишь два исхода: вперед или назад по отношению к направлению фильтрации.

Используя понятие максвелловского  $\lambda$ -куба, определим время обновления термодинамического состояния газовой системы. Пусть  $V_\lambda = \lambda^3$  – канонический объем, примыкающий к рассматриваемой поверхности. Здесь  $\lambda$  – средняя длина свободного пробега молекул. Пусть также в рассматриваемом кубе с ребром  $\lambda$  находится  $N$  молекул газа. Структурируем движение по шести направлениям. Тогда количество молекул, падающих на одну грань  $\lambda$  – куба будет

$$N_1 = \frac{N}{6}. \quad (2.8)$$

Тогда по теореме об изменении количества движения  $N_1$  материальных точек изменение количества движения (разность количеств движения до и после удара о стенку) будет

$$\Delta Q = P\lambda^2\tau, \quad (2.9)$$

где  $\tau$  – интервал времени, включающий акты отражения всех молекул, изначально находившихся в  $\lambda$  – кубе.

Для простоты оценок используем моноскоростную модель Блазиуса, т.е. будем полагать, что все молекулы, находящиеся в  $\lambda$  – кубе двигаются со средней скоростью теплового движения  $v$ . Поэтому, с другой стороны, можем записать

$$\Delta Q = N_1 \cdot 2mv, \quad (2.10)$$

где  $2mv$  – изменение количества движения одной молекулы при нормальном ударе о стенку,  $m$  – масса молекулы.

В качестве интервала времени  $\tau$ , входящего в (2.9) будем использовать максимальное время пребывания молекулы в рассматриваемой кубической ячейке, которое с учетом того, что движение структурировано по направлениям, есть

$$\tau = \frac{\lambda}{v}. \quad (2.11)$$

Назовем это время временем обновления термодинамического состояния газа. За это время все молекулы, находящиеся внутри  $\lambda$  – куба, выйдут из него. В то же время все молекулы, находящиеся в смежных объемах, встанут на их место, обеспечивая системе термодинамическое равновесие.

Таким образом,  $\tau$  можно считать временем полного обновления статистически равновесного состояния.

Подставляя (2.8), (2.10), (2.11) в (2.9), получим

$$p = \rho \frac{v^2}{3}, \quad (2.12)$$

где  $\rho = \frac{mN}{\lambda^3}$  – плотность газа.

В то же время мы знаем, что средняя скорость теплового движения

$$v^2 = \frac{3kT}{m}. \quad (2.13)$$

Тогда окончательно из (2.12) и (2.13) получим

$$p = \rho \frac{k}{m} T = \rho RT. \quad (2.14)$$

Здесь  $k$  – постоянная Больцмана,  $m$  – масса молекулы, выраженная в килограммах,  $R = \frac{k}{m}$  – газовая постоянная конкретного газа.

Таким образом, попытка определения величины давления на поверхность стенки привела к уравнению состояния совершенного газа.

Другими словами, если постулировать, что  $\tau = \lambda/v$ , то уравнение состояния совершенного газа есть следствие теоремы об изменении количества движения системы материальных точек. Таким образом, время обновления термодинамического состояния молекулярной системы выбрано правильно, поскольку обеспечивает выполнение законов Шарля, Бойля–Мариотта, Гей-Люссака, следующих из закона Менделеева–Клапейрона.

Сначала найдем количество молекул, находящихся при нормальных условиях в максвелловском  $\lambda$  – кубе, учитывая при этом, что плотность совершенного газа определяется формулой

$$\rho = \frac{mP}{kT}. \quad (2.15)$$

Для  $P = 10^5$  Па,  $T = 300$  К можем записать

$$N = \frac{\rho}{m} V_\lambda = \frac{PV_\lambda}{kT} = \frac{10^5 \text{ н} \cdot \text{м}^{-2} \cdot 10^{-21} \text{ м}^3}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \times \text{К}^{-1} \cdot 300 \text{ К}} \approx 25000 (\text{молекул}). \quad (2.16)$$

Тогда количество молекул, падающих на одну грань  $\lambda$ -куба, в частности, на ту грань, которая примыкает к мембране, будет

$$N_1 = \frac{N}{6} = \frac{25000}{6} \approx 4000 (\text{молекул}). \quad (2.17)$$

Таким образом, за каждый промежуток времени  $\tau = \frac{\lambda}{v}$  на площадку

$S_\lambda = \lambda^2 \approx 10^{-14} \text{ м}^2$ , примыкающую к мембране, падает около 4000 молекул.

В нанопористом материале размер поры определяется величиной  $0.57 \cdot 6.82 \text{ нм}^2 = 3.89 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$ . Разобьем грань  $\lambda$ -куба на клеточки размером в  $3.89 \text{ нм}^2$ . В результате получим 2570 клеток. Поскольку на каждую из граней куба падает 4000 молекул, то, в результате, на три падающие молекулы приходится 2 клетки. В связи с этим режим течения в околопоровом пространстве будет свободномолекулярным.

## 2.3 Результаты расчетов

Проблема набора статистики прохождения атомов и молекул является сложной и многоплановой. Однако наибольшую вероятность прохождения имеют молекулы направленные перпендикулярно разделяющему слою. Рассмотрим слой составленный тремя параллельными закрытыми нанотрубками. В этом слое оси всех трёх трубок лежат в одной плоскости. Будем искать пучки молекул направленные в зазор между трубками перпендикулярно указанной плоскости. На рисунке 2.1 представлены результаты прохождения атомов гелия через имеющиеся зазоры между трубками.

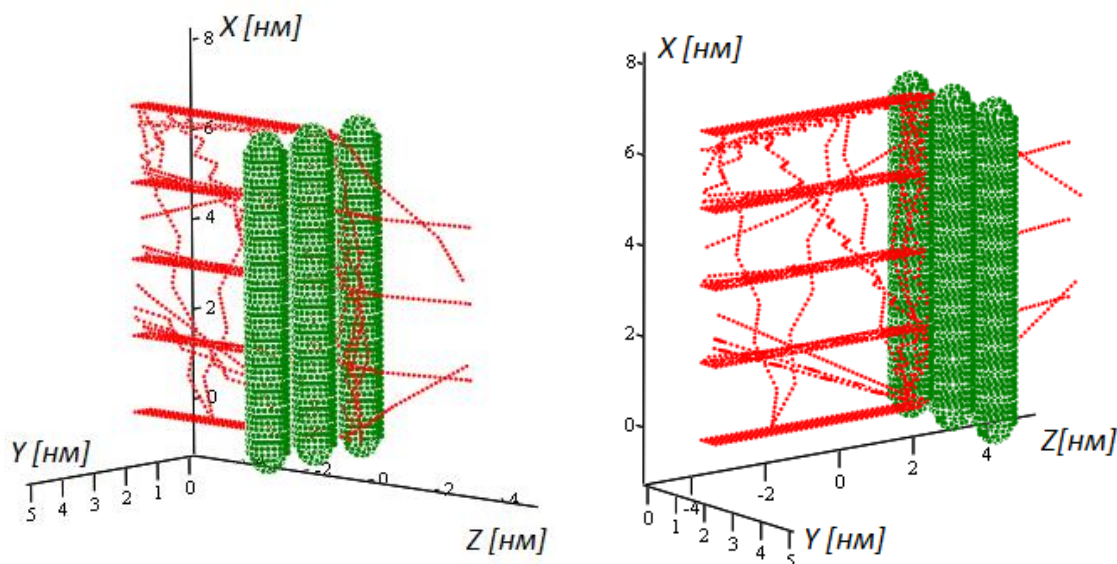


Рисунок 2.1 – Траектории пробных атомов гелия

Видно, что сконструированный слой отражает и рассеивает большую часть атомов. Однако пять атомов гелия всё же проходят через имеющийся зазор. На рисунке 2.2 представлены два ракурса подобного испытания, но здесь в качестве частиц бомбардирующих слой использованы молекулы  $\text{CH}_4$ . Видно, что ни одна молекула не проходит в имеющийся зазор.

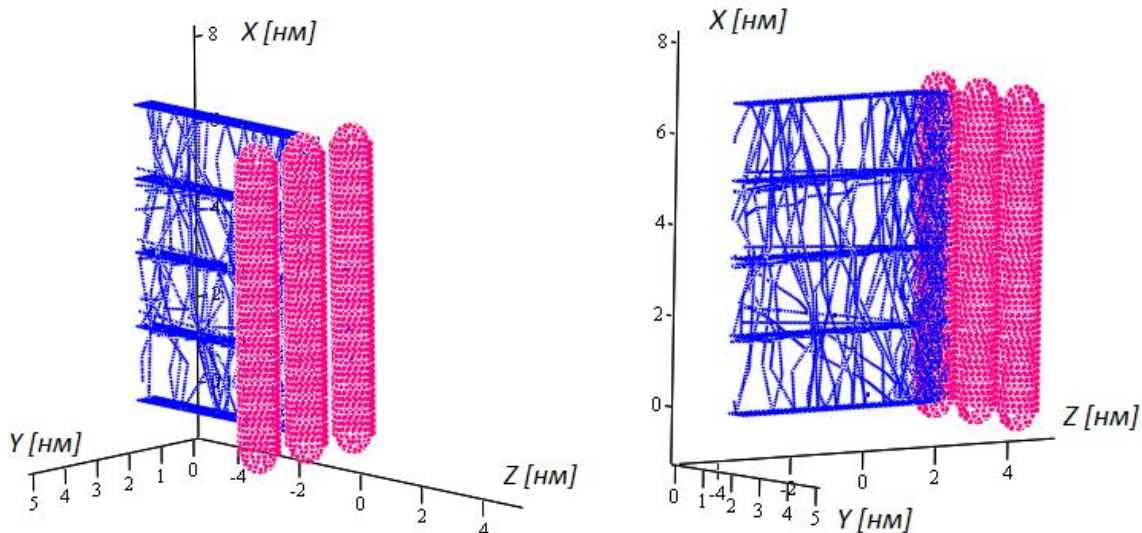


Рисунок 2.2 – Траектории пробных молекул метана

На рисунке 2.3 приведены график скоростей пробных атомов гелия и молекул метана, пущенных со средней тепловой скоростью 1360 м/с и 680 м/с соответственно.

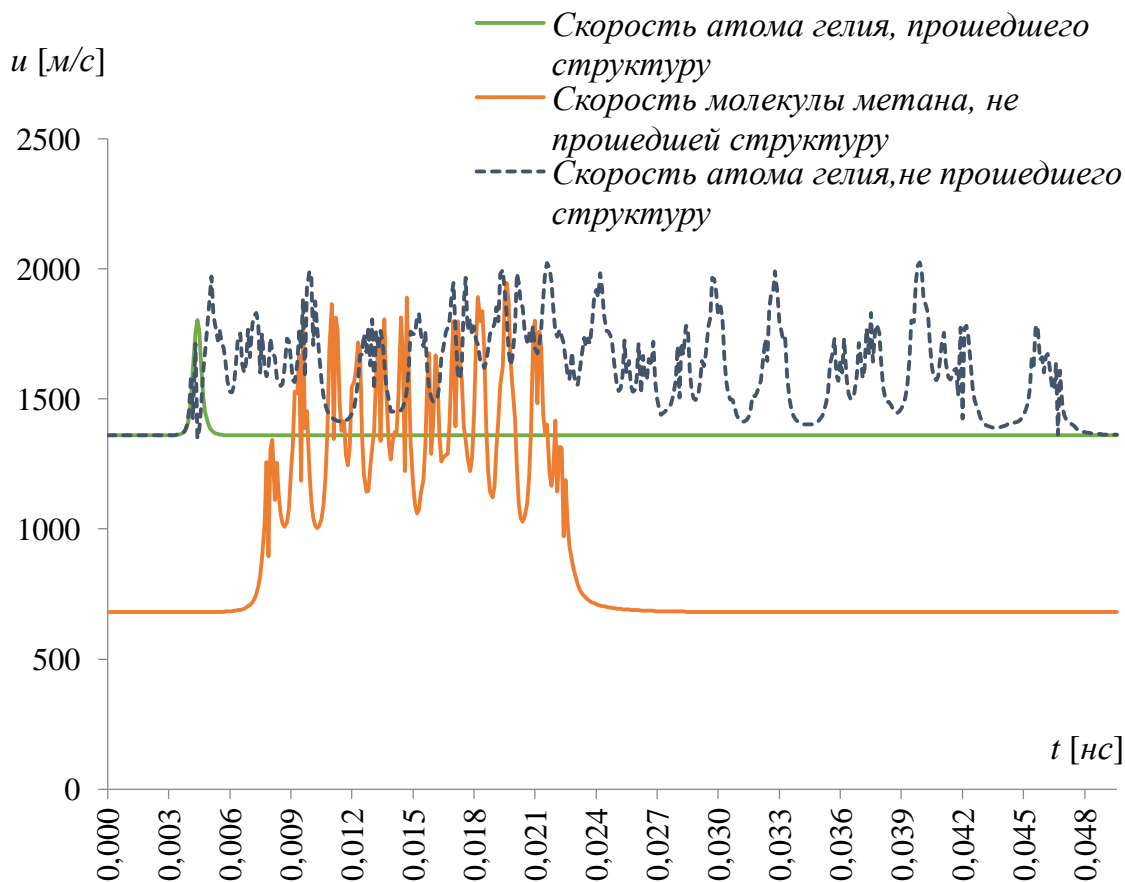


Рисунок 2.3 – Скорости пробных молекул

При входе в мембрану уровень средних скоростей возрастет в 1,5, 2 раза. Как видно из рисунка 2.4 не прошедшие структуру молекулы в результате ван-дер-ваальсовского притяжения почти сразу участвуют в хаотическом движении в потенциальных ямах нанотрубок.



Рисунок 2.4 – Траектории пробных молекул

Затемненная полоса показывает наличие мембраны-нанотрубок. Ось Oz направлена перпендикулярно мембране, вдоль неё происходит запуск пробных частиц.

После пребывания в мембране  $2 \div 5 \cdot 10^{-2}$  нс не прошедшие структуру частицы опять выходят из неё. Причём на удалении от структуры нанотрубок с высокой точностью мы имеем ту же величину скорости, что и на выходе. Это говорит о сохранении полной механической энергии системы и точности расчетов. Прошедшие структуру атомы гелия, как показывают расчеты, имеют преимущественно прямолинейные траектории и не участвуют в сорбционном движении.

## **Заключение**

Проведенные молекулярно-динамические расчеты позволили найти предельные минимальные скорости прохождения молекул метана и атомов гелия через поперечную укладку одностенных закрытых углеродных нанотрубок. Коэффициент прохождения молекул через однослойную мембрану определен с использованием найденных минимальных скоростей на базе функции распределения Максвелла как доля молекул, прошедших энергетический барьер, из числа падающих на поверхность барьера частиц. По найденному методу исследуемая углеродная структура оказалась непроницаемой для метана. Атомы же гелия проходят структуру с вероятностью 14.6 %.

## Список используемой литературы

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon// Nature. – 1991. – № 354. – P. 56–58.
2. Prelas M. A. Electrochemical Modification of Boron-Doped Chemical Vapor Deposited Diamond Surfaces with Covalently Bonded Monolayers / M. A. Prelas, G. Popovici, L.K. Bigelow // Electrochemical and Solid-State Letters. – 1999. – Vol. 2. – P. 288–290.
3. Kelly B.T. Physics of Graphite // Applied Science. – 1981. – Vol. 14. – P. 333.
4. Kroto H.W. Buckminsterfullerene/ H.W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley // Nature. – 1985. – Vol. 318. – P. 162–163.
5. Iijima S. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter / S. Iijima, T. Ichihashi // Nature. – 1993. – Vol.363. – P. 603.
6. Bethune D.S. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls/ D. S. Bethune et al. // Nature. – 1993. – Vol.363. – P. 605.
7. Thess A. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes / A. Thess, B. I. Yakobson, C. J. Brabec, J. Bernholc // Science. – 1996 – Vol. 273. – P. 483 – 487.
8. Dresselhaus M. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes/ M. Dresselhaus G. Dresselhaus P. Eklun // Academic Press. – 1996. – Vol. 23. – P. 53–55.
9. Roberson D. H. Energetics of nanoscale graphitic tubules/ D. H. Roberson, D. W. Brenner, J.W. Mintmire // Phys. Rev. – 1992. – Vol. 45. – P. 592.
10. Sawada S. Carbon Nanotubes: Preparation and Properties / S. Sawada, N. Hamada // Solid State Comm. – 1992. – Vol. 83. – P. 917.
11. Lucas A.A. Catalytic synthesis of carbon nanotubes using zeolite support / A. A. Lucas, P. Lambin, R. E. Smalley // J. Phys. Chem. Solids. – 1993. – Vol. 54. – P.416–423.

12. Wang N. Single-walled carbon nanotube arrays /N. Wang, Z.K. Tang, G.D. Li, J.S. Chen // Nature. – 2000. – Vol. 50. – P. 408.
13. Zhou O. Defects in carbon nanostructures /O. Zhou et al. // Science. – 1994. – Vol. 263. – P. 1744.
14. Amelinckx S. Supercarbon: Synthesis, Properties and Applications // Science. – 1995. – Vol. 267. – P. 1334.
15. Iijima S. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth / S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Ando // Nature. – 1992. – Vol. 356. – P. 776.
16. Satishkumar B. C. Three-way electrical gating characteristics of metallic Y-junction carbon nanotubes / B.C. Satishkumar, J. Park, C. Daraio, S. Jin, P. R. Bandaru // Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 77. – P. 2530.
17. Zhong Z.Y. A comprehensive review of ZnO materials and devices/ Z. Y. Zhong, S. Liu, E.G. Wang// Appl. Phys. Lett. – 2003.– Vol. 83. – P. 423.
18. Han J. Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles / J. Han et al. // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 57. – P. 14983.
19. Kim P. Electronic Density of States of Atomically Resolved Single-Walled Carbon Nanotubes: Van Hove Singularities and End States/P. Kim, Teri W. Odom, Jin-Lin Huang, Charles M. Lieber // Phys. Rev. Lett. – 1999. – Vol. 82. – P. 1225.
20. Liu J. Fullerene 'crop circles'/ J. Liu et al.// Nature. – 1997.– Vol. 385. – P. 780.
21. Dunlap B.I. Electronic structure: wide-band, narrow-band, and strongly correlated systems// Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 49. – P. 5463.
22. Fonseca A. Carbon // Nature. – 1995. – Vol. 33. – P. 1759.
23. Lambin P. Electronic structure of carbon nanotubes//Chem. Phys. Lett. – 1995.– Vol. 245. – P. 85.
24. Chico L. Pure Carbon Nanoscale Devices: Nanotube Heterojunctions / L. Chico et al. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 76. – P. 971.

25. Han J. Carbon Nanotubes: Science and Applications// Electrochemical Society Proceedings. – 1989. – Vol. 98. – P. 875–884.
26. Han J. Periodic Nanostructures // Chem. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 282. – P. 187.
27. Lu J. Graphene-Based Polymer Nanocomposites in Electronics // Int. J. High Speed Elec. Sys. – 1998. – Vol. 9. – P. 101.
28. Han J. Energetics and geometries of carbon nanoconic tips/ J. Han, R. Jaffe// J. Chem. Phys.– 1998.– Vol. 108. –P. 2817.
29. Saito R. Electronic structure of graphene tubules/ R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 46. – P. 1804.
30. Hamada N. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules/N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama// Phys. Rev. Lett. – 1992.– Vol. 68. –P. 1579.
31. Mintmire J. Are fullerene tubules metallic/ J. M. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White// Phys. Rev. Lett. – 1992. – Vol. 68. – P. 631.
32. Bockrath M. Single – Electron Transport in Ropes of Carbon Nanotubes / M.Bockrath et al. // Science. – 1997. – Vol. 275. – P. 1922.
- 33.Tans S. J. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires/ S. J. Tans et al.// Nature. – 1997. – Vol. 386. – P. 474.
- 34.Frank S. Carbon Nanotube Quantum Resistors / S. Frank et al. //Science. – 1998. – Vol. 280. – P. 1744.
- 35.Wildoer J.W.G. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes/ Jeroen W. G. Wilder et al. // Nature. – 1998. – Vol. 391. – P. 59–62.
- 36.Odom T.W. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes/Teri Wang Odom, Jin-Lin Huang, Philip Kim, Charles M. Lieber // Nature. – 1998.– Vol. 391. –P. 62–64.
- 37.Yao Z. Chemical Vapour Deposition// Nature. – 1999.– Vol. 402. –P. 274.
- 38.White C. Helical and rotational symmetries of nanoscale graphitic tubules/ C. White, D. Robertson, J. Mintmire // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 47. – P. 5485.

39. Blasé X. Superparamagnetic relaxation of weakly interacting particles// Phys. Rev. Lett. – 1994. – Vol. 72. – P. 1879.
40. Yorikawa H. Electronic structure: wide-band, narrow-band, and strongly correlated systems /H. Yorikawa,S. Maramatsu// Phys. Rev. B – 1996.– Vol. 50. –P. 12203.
41. Ouyang M. Energy Gaps in "Metallic" Single-Walled Carbon Nanotubes/Min Ouyang, Jin-Lin Huang, Chin Li Cheung, Charles M. Lieber// Science. – 2001.– Vol. 292. –P. 702.
42. Delaney P. Broken symmetry and pseudogaps in ropes of carbon nanotubes/ P. Delaney et al.//Nature. – 1998. – Vol. 391. – P. 466.
43. Lambin P. Progress in Surface Science// Comp. Mat. Sci. – 1994. – Vol. 2. – P. 350.
44. Meyyappan M. Carbon nanotubes: science and applications // Science. – 2005.– Vol. 42. –P. 52.
45. Fisher J.E. Metallic resistivity in crystalline ropes of single-wall carbon nanotubes/ J. E. Fischer et al. // Phys. Rev. B. – 1997. – Vol. 55. – P. 921.
46. Mingo N. Introduction to Graphene-Based Nanomaterials/ N. Mingo, J. Han// Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. 64. – P. 1401.
47. Liu J.P. Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes// Phys. Rev. Lett. – 1997.– Vol. 79. – P. 1297.
48. Garg A. Trends in Nanoscale Mechanics/A. Garg,J. Han, S. B. Sinnott// Phys. Rev. Lett. – 1998. – Vol. 81. – P. 2260.
49. Salvétat J.P. Mechanical properties of carbon nanotubes/ J. P. Salvétat et al. // Appl. Phys. A. – 1999. – Vol. 69. – P.255.
50. Yang L. Electronic Structure of Deformed Carbon Nanotubes/L. Yang, J. Han// Phys. Rev. Lett. – 2000. – Vol. 85. – P. 154.
51. Cao J. Electromechanical Properties of Metallic, Quasimetallic, and Semiconducting Carbon Nanotubes under Stretching/J. Cao, Q. Wang, H. Dai // Phys. Rev. Lett. – 2003. – Vol. 90. – P. 157–160.

52. Paulson S. Tuning Carbon Nanotube Band Gaps with Strain / S. Paulson et al. // Appl. Phys. – 1999. – Vol. 75. – P. 2936.

# Отчет о проверке на заимствования №1



Автор: Демиденко Ирина [mor.lol@yandex.ru](mailto:mor.lol@yandex.ru) / ID: 6816442  
Проверяющий: Демиденко Ирина ([mor.lol@yandex.ru](mailto:mor.lol@yandex.ru) / ID: 6816442)  
Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат»- <http://users.antiplagiat.ru>

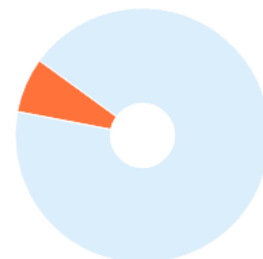
## ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 3  
Начало загрузки: 10.06.2019 13:07:39  
Длительность загрузки: 00:00:01  
Имя исходного файла: ПРОХОЖДЕНИЕ  
АТОМОВ ГЕЛИЯ И МОЛЕКУЛ МЕТАНА ЧЕРЕЗ  
ОДНОСЛОЙНУЮ УКЛАДКУ ЗАКРЫТЫХ  
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК  
Размер текста: 49 кБ  
Символов в тексте: 48852  
Слов в тексте: 6011  
Число предложений: 693

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)  
Начало проверки: 10.06.2019 13:07:40  
Длительность проверки: 00:00:05  
Комментарии: не указано  
Модули поиска: Модуль поиска Интернет

ЗАИМСТВОВАНИЯ	ЦИТИРОВАНИЯ	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ
7,27%	0%	92,73%



Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа.  
Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общеупотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-правовой документации.

Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.

Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.

Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которым шла проверка, по отношению к общему объему документа.

Заимствования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа.

Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в отчете	Источник	Ссылка	Актуален на	Модуль поиска
[01]	2,94%	<a href="http://naukaip.ru/wp-content/uploads/2017/05/%D0%9C%D0%9A-177-%D0...">http://naukaip.ru/wp-content/uploads/2017/05/%D0%9C%D0%9A-177-%D0...</a>	<a href="http://naukaip.ru">http://naukaip.ru</a>	31 Мар 2018	Модуль поиска Интернет
[02]	0,48%	Скачать (6.57 МБ)	<a href="http://pgusa.ru">http://pgusa.ru</a>	15 Мар 2018	Модуль поиска Интернет
[03]	1,52%	Скачать (PDF, 9509 kb)	<a href="http://kinetics.nsc.ru">http://kinetics.nsc.ru</a>	18 Ноя 2017	Модуль поиска Интернет

Еще источников: 5  
Еще заимствований: 2,33%