

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

С. В. Булярский^{a,}, А. С. Басаев^b*

^a *Ульяновский государственный университет
432000, Ульяновск, Россия*

^b *ГНЦ РФ НПК Технологический центр
124498, Москва, Зеленоград, Россия*

Поступила в редакцию 27 ноября 2008 г.

Изучены термодинамика и кинетика адсорбции газов углеродными нанотрубками. Получены выражения, позволяющие вести расчеты с учетом действия внешних факторов, учитывать различные типы взаимодействия при адсорбции и, следовательно, анализировать процессы как физической, так и химической адсорбции и определять ее термодинамические параметры. Разработанная математическая модель позволяет отдельно находить кинетические коэффициенты при десорбции различно расположенных молекул и уменьшает возможные систематические ошибки при анализе экспериментальных результатов. Теоретические модели апробированы на примере физической и химической адсорбции водорода и физической адсорбции кислорода.

PACS: 61.46.Fg, 68.43.De, 68.43.Vx

1. ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки обладают уникальными параметрами [1]. Они были обнаружены в 1991 г. [2] и привлекают исследователей разнообразием электрических, оптических, эмиссионных, химических и механических свойств [1, 3]. Разветвленная удельная поверхность нанотрубок, достигающая сотен квадратных метров на грамм, определяет их высокую сорбционную способность [3, 4]. Изучение процессов адсорбции углеродными нанотрубками, выявление природы этих процессов и определение их параметров является важной и актуальной проблемой нанотехнологий [1]. Например, адсорбция кислорода способствует росту концентрации дырок в нанотрубках, хотя она не является хемосорбцией и химические связи кислорода с атомами углерода не устанавливаются [3–6]. При адсорбции нанотрубка изменяет свою электронную структуру, что решающим образом сказывается на ее электронных свойствах [7, 8]. Понимание данных процессов, а также наличие адекватных математических моделей может стать осно-

вой для создания новых перспективных технологий приборов на основе углеродных нанотрубок.

Первые работы по определению сорбционной способности водорода были весьма оптимистичны. Они показывали высокую сорбционную способность: 5–10 вес. % [9], более 8 вес. % при 80 К и давлении 10 МПа [10, 11], 10–20 вес. % [12]. Заметим, что эффективности физической адсорбции способствует кривизна поверхности трубок [13]. Интенсивная адсорбция идет внутри трубок и в порах, образованных пучками нанотрубок [7, 14, 15]. Важную роль играют дефекты [8].

Адсорбционные процессы играют решающую роль в формировании механизмов переноса носителей заряда [16], а также эмиссии носителей заряда. Поэтому для создания управляемых технологий необходимо определение параметров адсорбции. Основным методом для их нахождения является исследование кинетики адсорбционных процессов, в частности изучение кинетики десорбции. В данной работе изучается термодинамика и кинетика адсорбционных процессов в углеродных нанотрубках, а также разрабатываются алгоритмы определения параметров адсорбции. Расчеты проводятся на

*E-mail: bsv@ulsu.ru

базе работ по минимизации свободной энергии Гиббса [17–20]. В качестве примера используются результаты по адсорбции водорода углеродными нанотрубками. Водород выбран в силу перспективности использования нанотрубок в водородной энергетике.

2. МОДЕЛИ АДсорбЦИИ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

При низких температурах (до 150 К) адсорбция носит в основном физический характер и устойчивых связей между углеродом и адсорбентом не образуется [21]. Физическая адсорбция обусловлена силами различной природы: Ван дер Ваальса, электростатической поляризации, электрического изображения. Все эти силы характеризует отсутствие обменного взаимодействия, которое характерно для хемосорбции [22]. Эффективности физической адсорбции способствует кривизна поверхности трубок [13]. При физической адсорбции не происходит развала молекулы на отдельные атомы и их перезарядки. Поэтому электронные процессы не учитывают. Напротив, при хемосорбции, в процессе установления химических связей, осуществляется обмен электронами и дырками, и это необходимо учитывать. Отметим, что физическая адсорбция водорода наблюдается при низких температурах до 80 К и составляет не более 1.2 вес. % водорода [8, 23]. Столь небольшая величина физической адсорбции связана с ее природой [21, 22]. В этом случае не образуются химические связи, поэтому величина энергии не велика.

Напротив, для хемосорбции [21, 22] характерно образование ковалентных или ионных связей, а также перезарядка адсорбента. Поэтому адсорбционные возможности вещества возрастают, а процесс адсорбции усложняется, так как для образования химической связи адсорбент должен преодолеть потенциальный барьер, а если он, как в случае водорода, существует в виде молекулы, то он должен перейти в атомарную форму. В то же время величина сил, удерживающих адсорбент, при хемосорбции больше, что увеличивает количество адсорбированного вещества. Это делает хемосорбцию углеродными нанотрубками перспективной для хранения водорода при температурах выше комнатной, что важно для водородной энергетике.

Углеродные нанотрубки в силу своей структуры занимают промежуточное положение между графитом и фуллереном [24]. Поскольку трубка образуется в процессе свертки графитовой плоскости, она сохраняет $sp^2\pi$ -гибридизацию и характер-

ные для этой связи углы 120° . Вследствие перекрытия P_z -орбиталей образуется классическая π -связь. Скручивание плоскости в трубку, с одной стороны, изменяет энергетiku P_z -орбиталей, а с другой стороны, одна и та же гибридизация приводит к тому, что свойства поверхности нанотрубки приближаются к свойствам графитовой поверхности. В связи с этим характер хемосорбции должен быть сходным со случаем графита, однако энергетические характеристики могут различаться. Они должны зависеть от диаметра трубки и ее структуры, которая может быть однослойной или многослойной и образовывать пучки. Поэтому в углеродных нанотрубках адсорбция возможна в различных местах: на внутренней и внешней поверхности нанотрубок, а также в порах, образуемых пучками нанотрубок, причем каждое место может иметь свою энергию связи.

Опыты по исследованию парамагнетизма при адсорбции водорода графитом [25] и адсорбции графитом атомарного водорода [26] показали, что характер гибридизации связей атома адсорбента, на который происходит адсорбция водорода, изменяется: гибридизация $sp^2\pi$ переходит в s^2p^2 . Это означает, что одна из σ -связей углерода разрывается и к двум свободным связям присоединяются два атома водорода, образовавшиеся после диссоциации молекулы. Таким образом, хемосорбция водорода является активационной [27], сопровождается разрывом связей атома углерода и молекулы водорода. В то же время заряд при этом не изменяется, так как электроны не переходят от адсорбента к адсорбенту или наоборот. Можно предполагать, что при хемосорбции водорода углеродными нанотрубками происходит этот же процесс.

Рассмотрим следующую модель адсорбционных процессов. В окружающей нанотрубку среде находится адсорбент α -типа. Он может находиться в молекулярной или атомной форме, которую будем называть частицами. Вне зависимости от того, в каком агрегатном состоянии находятся частицы, среда при заданных условиях может удерживать определенное количество частиц. В газовой фазе это соответствует началу конденсации, а в растворе — насыщению. Предельное число частиц, которые могут находиться во внешней среде, назовем числом мест N^α . Реально число частиц N^α во внешней среде меньше. Здесь и в дальнейшем верхний индекс показывает, какое место занимает частица, а нижний — тип этих частиц. В конденсированной жидкой среде все места заполнены частицами, поэтому эти два числа равны. В среде идеального газа эти числа можно выразить через давления:

$$N^\alpha = p^\alpha/kT, \quad N_\alpha^\alpha = p^\alpha/kT,$$

где p^α — парциальное давление адсорбента α -типа, а p_s^α — парциальное давление его насыщенного пара.

В результате адсорбции происходит захват частиц адсорбента на места адсорбирующей поверхности, число которых N^β . Вероятность этого процесса определяется соответствующим кинетическим коэффициентом, который будет рассмотрен ниже. На эти места захватываются частицы адсорбента, число которых равно N_α^β .

Эти процессы происходят с некоторой вероятностью, которая в условиях термодинамического равновесия роли не играет, однако, как будет показано ниже, определяет кинетику процессов.

3. ТЕРМОДИНАМИКА АДсорбЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Изучение термодинамики процессов позволяет выявить условия существования устойчивых состояний системы и их параметры. Соответственно, условия — это режимы осуществления технологических процессов, а параметры — фундаментальные свойства адсорбента и адсорбента.

Применение метода, основанного на минимизации свободной энергии Гиббса [17–21], предполагает, что в системе существует равновесие: выравниваются температура и давление, и все кинетические процессы становятся стационарными. В этом случае, при постоянной температуре и давлении, должна быть минимальна свободная энергия Гиббса

$$G = H - TS. \quad (1)$$

Представим свободную энергию Гиббса системы в виде

$$G = G^L(N_\alpha) + G^S(N_\alpha^\beta) + G^e, \quad (2)$$

где G^L — свободная энергия внешней фазы, N_α — число частиц сорта α во внешней фазе, G^S — свободная энергия кристалла, G^e — свободная энергия носителей заряда (электронов и дырок). Последняя составляющая свободной энергии характеризует часть свободной энергии, связанную с перезарядкой частиц (атомов и молекул адсорбента), которая может сопровождать процесс адсорбции.

При решении задачи важную роль играют законы сохранения числа мест, числа частиц и заряда. Процессы размещения двух «независимых» частиц адсорбента на углеродной нанотрубке на самом деле независимыми не являются. Взаимная обусловленность концентраций устанавливается посредством законов сохранения, перечисленных ниже.

Законы сохранения числа мест. Таких законов можно записать столько, сколько типов различных мест имеют нанотрубка и среда, с которой она контактирует. Каждый закон сохранения содержит все структурные единицы, занимающие места данного типа, например β :

$$\varphi^\beta = N^\beta - \sum_\alpha N_\alpha^\beta = 0. \quad (3)$$

Поскольку речь идет о местах, баланс устанавливается по верхнему индексу. Индекс « α » пробегает все возможные в выбранной модели значения, включая β .

Закон сохранения числа частиц. Таких законов можно записать столько, сколько сортов частиц адсорбируется. Баланс устанавливается по нижнему индексу. Уравнение имеет вид

$$\varphi_\alpha = N_\alpha - \sum_\beta N_\alpha^\beta = 0. \quad (4)$$

Индекс « β » пробегает все возможные значения, включая и индекс α .

Закон сохранения заряда. При протекании процессов хемосорбции возможен обмен носителями заряда между углеродной нанотрубкой и частицей адсорбента. Закон сохранения заряда требует, чтобы нанотрубка была в целом нейтральна. Такое уравнение в системе единственное, однако роль его велика. Оно устанавливает своеобразный генеральный баланс, уравнивая заряды свободных носителей и ионизированных адсорбентов:

$$\varphi_e = n - p + \left\{ \sum_{\alpha,\beta} n_\alpha^\beta - \sum_{\alpha,\beta} N_\alpha^\beta d_\alpha^\beta \right\} (1 - \delta_\alpha^\beta), \quad (5)$$

где n_α^β — число электронов, захваченных на дефекты, равное числу дефектов, захвативших электроны, N_α^β — число адсорбированных частиц сорта α , величина d_α^β принимает значение 1 для доноров и 0 для акцепторов, δ_α^β — дельта-функция, введением которой учитывается, что собственные компоненты нанотрубки и среды, с которой она обменивается, не дают вклада в эту часть свободной энергии.

Для того чтобы вычислить равновесную концентрацию адсорбированных частиц, воспользуемся следующим алгоритмом: 1) составим уравнение для свободной энергии Гиббса нанотрубки с адсорбированными частицами, состоящее из двух частей — конфигурационной и энергетической; 2) проведем минимизацию свободной энергии методом неопределенных множителей Лагранжа с учетом законов сохранения, рассмотренных выше.

В соответствии с выбранным алгоритмом запишем энергию Гиббса в виде

$$G = H - TS = H - TS_T - kT \ln W, \quad (6)$$

где W — термодинамическая вероятность состояния [17–21], S_T — тепловая часть энтропии.

Для того чтобы вычислить свободную энергию нанотрубки с адсорбантом, введем парциальный потенциал Гиббса, приходящийся на одну адсорбированную частицу:

$$g_\alpha^\beta = H_\alpha^\beta - TS_\alpha^\beta, \quad (7)$$

где H_α^β — энтальпия, а S_α^β — колебательная энтропия адсорбции частицы. Из определения парциальной величины следует, что энергия дефектообразования может быть найдена умножением этой величины на число частиц. С учетом этого запишем тепловую часть свободной энергии в виде суммы энергий образования нейтральных дефектов и ионизации электронных состояний:

$$G = \sum_{\alpha,\beta} N_\alpha^\beta g_\alpha^\beta + \left\{ E_g \left[p - \sum_{\alpha,\beta} n_\alpha^\beta (1 - d_\alpha^\beta) \right] + \sum_{\alpha,\beta} \varepsilon_\alpha^\beta [(N_\alpha^\beta - n_\alpha^\beta) d_\alpha^\beta + n_\alpha^\beta (1 - d_\alpha^\beta)] \right\} (1 - \delta_\alpha^\beta), \quad (8)$$

где ε_α^β — энергия ионизации частицы. Индексы « α », « β » пробегает все значения, поэтому в свободную энергию входят и атомы углеродной нанотрубки, и частицы среды, в которой нанотрубка находится.

Воспользуемся выражением для термодинамической вероятности из работ [17–21]:

$$W = \frac{(N_c)^n (N_v)^p}{n! p!} \prod_{\alpha,\beta} \frac{N_\alpha^\beta! (r_\alpha^\beta)^{n_\alpha^\beta} (R_\alpha^\beta)^{N_\alpha^\beta - n_\alpha^\beta}}{n_\alpha^\beta! (N_\alpha^\beta - n_\alpha^\beta)!}, \quad (9)$$

где $N_{c(v)}$ — эффективная плотность состояния в зоне проводимости (валентной зоне), n (p) — концентрация свободных электронов (дырок), r_α^β (R_α^β) — фактор вырождения заполненного (незаполненного) электронного состояния дефекта. Вероятность W учитывает перестановку электронов и дырок по состояниям разрешенных зон нанотрубки, адсорбантов по местам адсорбции и их возможную перезагрузку при захвате на нанотрубку.

Экстремум свободной энергии будем искать методом неопределенных множителей Лагранжа. Функционал для нахождения условного минимума имеет вид

$$\Phi = G + \sum_\alpha \lambda_\alpha \varphi_\alpha + \sum_\alpha \lambda^\beta \varphi^\beta + \lambda_e \varphi_e, \quad (10)$$

где λ_α , λ^β и λ_e — неопределенные множители Лагранжа, которые возникли из законов сохранения соответственно числа частиц (4), числа мест (3) и заряда (5). Число неопределенных множителей Лагранжа равно числу законов сохранения.

Подставив выражения (3)–(9) в (10), получим функционал, который будем минимизировать:

$$\begin{aligned} \Phi = & \sum_{\alpha,\beta} N_\alpha^\beta g_\alpha^\beta + \left\{ E_g \left[p - \sum_{\alpha,\beta} n_\alpha^\beta (1 - d_\alpha^\beta) \right] + \right. \\ & \left. + \sum_{\alpha,\beta} \varepsilon_\alpha^\beta [(N_\alpha^\beta - n_\alpha^\beta) d_\alpha^\beta + n_\alpha^\beta (1 - d_\alpha^\beta)] \right\} (1 - \delta_\alpha^\beta) - \\ & - kT \left\{ n \ln N_c - n \ln n + p \ln N_v - p \ln p + n + p + \right. \\ & \left. + \sum_{\alpha,\beta} [n_\alpha^\beta \ln r_\alpha^\beta + (N_\alpha^\beta - n_\alpha^\beta) \ln R_\alpha^\beta + N_\alpha^\beta - n_\alpha^\beta \ln n_\alpha^\beta + \right. \\ & \left. + n_\alpha^\beta - (N_\alpha^\beta - n_\alpha^\beta) \ln(N_\alpha^\beta - n_\alpha^\beta) - n_\alpha^\beta + \right. \\ & \left. + N^\beta \ln N^\beta - N^\beta] \right\} + \\ & + \sum_\alpha \lambda_\alpha \left(N_\alpha - \sum_\beta N_\alpha^\beta \right) + \sum_\beta \lambda^\beta \left(N^\beta - \sum_\alpha N_\alpha^\beta \right) + \\ & + \lambda_e \left\{ n - p + \left[\sum_{\alpha,\beta} n_\alpha^\beta - \sum_{\alpha,\beta} N_\alpha^\beta d_\alpha^\beta \right] (1 - \delta_\alpha^\beta) \right\}. \quad (11) \end{aligned}$$

На первый взгляд, уравнение (11) весьма громоздко. Однако при минимизации от этого функционала берутся частные производные. При дифференцировании большинство его слагаемых обращается в нуль, и мы получаем систему уравнений:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_\alpha^\beta} = g_\alpha^\beta + \varepsilon_\alpha^\beta d_\alpha^\beta (1 - \delta_\alpha^\beta) - kT [\ln R_\alpha^\beta - \ln(N_\alpha^\beta - n_\alpha^\beta)] - \lambda_\alpha - \lambda^\beta - \lambda_e d_\alpha^\beta (1 - \delta_\alpha^\beta). \quad (12)$$

Формула (12) — это именно система уравнений. Число этих уравнений равно числу комбинаций, которые можно составить из индексов α и β , соответствующих частицам различного типа и различным местам. В этих формулах взаимодействие дефектов не утрачено и заключено оно в множителях Лагранжа, физический смысл которых предстоит выяснить.

Пусть в формуле (12) стоят индексы только « α », что соответствует частице адсорбанта во внешней среде, либо только « β », что соответствует атомам

углерода нанотрубки. Тогда $R_\alpha^\beta = 1$, а $n_\alpha^\beta = 0$. В результате получаем уравнение, связывающее два из трех множителей Лагранжа:

$$\lambda^\alpha = -\lambda_\alpha + g_\alpha^\alpha + kT \ln N_\alpha^\alpha. \quad (13)$$

Производная от свободной энергии по числу частиц — это их химический потенциал, поэтому $\lambda_\alpha = \mu_\alpha$, $\lambda_\beta = \mu_\beta$. Химические потенциалы в регулярном приближении можно выразить в виде

$$\mu_{\alpha,\beta} = \mu_{\alpha,\beta}^0 + kT \ln a_{\alpha,\beta}, \quad (14)$$

где $\mu_{\alpha,\beta}^0$ — химические потенциалы чистого компонента, $a_{\alpha,\beta}$ — активность компонента, связанная с его концентрацией по формуле $a_\alpha = \gamma_\alpha X_\alpha$, γ_α — коэффициент активности, X_α — концентрация адсорбента α -типа.

Беря производную от формулы (12) по концентрации электронов либо дырок, устанавливаем физический смысл еще одного множителя Лагранжа,

$$\lambda_e = kT \ln \frac{n}{N_c} = -E_F, \quad (15)$$

т. е. множитель λ_e равен энергии Ферми, взятой с обратным знаком.

Окончательные выражения для числа дефектов и числа электронов, захваченных на них, имеют вид

$$N_\alpha^\beta = N_\beta^\beta A_\alpha^\beta (1 + B_\alpha^\beta), \quad n_\alpha^\beta = N_\beta^\beta A_\alpha^\beta B_\alpha^\beta, \quad (16)$$

где

$$\begin{aligned} A_\alpha^\beta &= R_\alpha^\beta \frac{a_\alpha}{a_\beta} \times \\ &\times \exp \left\{ \frac{1}{kT} [-g_\alpha^\beta + (E_F - \varepsilon_\alpha^\beta) d_\alpha^\beta (1 - \delta_\alpha^\beta)] \right\}, \\ B_\alpha^\beta &= \frac{r_\alpha^\beta}{R_\alpha^\beta} \exp \left\{ \frac{1}{kT} [-E_F + \varepsilon_\alpha^\beta + \right. \\ &\left. + (1 - d_\alpha^\beta)(E_g - 2\varepsilon_\alpha^\beta)] (1 - \delta_\alpha^\beta) \right\}. \end{aligned} \quad (17)$$

Из формулы (16) можно получить достаточно простые выражения для числа адсорбированных молекул. Углеродная нанотрубка, как правило, имеет дырочный тип проводимости и является невырожденной. В этом случае

$$\begin{aligned} N_\alpha^\beta &= \frac{a_\alpha}{a_\beta} N_\beta^\beta \exp \left(-\frac{g_\alpha^\beta}{kT} \right) \times \\ &\times \left[\exp \left(\frac{E_g - \varepsilon_\alpha^\beta - E_F}{kT} \right) + 1 \right]. \end{aligned} \quad (18)$$

Из формулы (18) следует, что число адсорбированных частиц одного вида связано с концентрацией всех других адсорбированных атомов. Во-первых, от числа всех типов дефектов зависит N_β^β — число пустых мест адсорбции. Если в случае дефектообразования в твердом теле это число стремится к числу атомов основной решетки, которое, как правило, много больше числа дефектов, то в случае адсорбции частиц разного типа возникает конкуренция за места адсорбции. В этом случае необходимо воспользоваться законом сохранения числа мест. Взаимная связь N_β^β с другими дефектами отражается формулой

$$N_\beta^\beta = N^\beta - \sum_{\alpha \neq \beta} N_\alpha^\beta.$$

Во-вторых, связь устанавливается посредством энергии Ферми, которая зависит от всех адсорбентов.

Формула (18) справедлива во всех случаях. Однако при физической адсорбции перезарядка адсорбента практически не происходит. При этом энергию активации электрона или дырки можно устремить к бесконечности, и выражение в квадратных скобках формулы (18) обращается в единицу. Заметим также, что при адсорбции число атомов углерода нанотрубки не меняется, а число дефектов мало по сравнению с числом основных ячеек; тогда $a_\beta \rightarrow 1$. Учитывая сказанное, для адсорбции частиц нескольких типов можно записать

$$N_\alpha^\beta = \frac{N_\alpha}{N^\alpha} \left(N^\beta - \sum_{\alpha \neq \beta} N_\alpha^\beta \right) \exp \left(-\frac{g_\alpha^\beta}{kT} \right). \quad (19)$$

При адсорбции одного типа атомов

$$N_\alpha^\beta = \frac{N_\alpha}{N^\alpha} (N^\beta - N_\alpha^\beta) \exp \left(-\frac{g_\alpha^\beta}{kT} \right). \quad (20)$$

Из соотношения (20) получаем выражение для изомеры Ленгмюра [27]:

$$N_\alpha^\beta = \frac{N^\beta N_\alpha \exp(-g_\alpha^\beta/kT)}{N_\alpha \exp(-g_\alpha^\beta/kT) + N^\alpha} = \frac{Kp}{1 + Kp} N^\beta, \quad (21)$$

где $K = \frac{1}{p_s^\alpha} \exp(-g_\alpha^\beta/kT)$ — константа равновесия.

Формулы (18)–(20) позволяют рассчитывать концентрации адсорбированных частиц во всех случаях мономолекулярной адсорбции.

Влияние внешних полей и упругих деформаций на процессы адсорбции. Существование силового поля изменяет энергию кристалла, так как наряду с внутренней энергией появляется потенциальная энергия взаимодействующих частиц. Полная

энергия кристалла в этом случае будет равна сумме свободной энергии Гиббса и потенциальной энергии силового поля:

$$E = G + E_p. \quad (22)$$

Найдем полный дифференциал полной энергии в физически малом объеме, в пределах которого величина силового поля не изменяется:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,N} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{T,N} dN + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial N_i}\right)_{T,P} dN_i. \quad (23)$$

Можно считать, что потенциальная энергия силового поля не зависит от температуры и давления, тогда

$$dE = -S dT + V dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} + \frac{\partial E_p}{\partial N_i}\right)_{T,P} dN_i. \quad (24)$$

Первое слагаемое в скобках — это химический потенциал частицы в отсутствие силового поля, $\mu_i(P, T, 0) = \partial G / \partial N_i$. Второе слагаемое назовем потенциалом взаимодействия частицы с силовым полем:

$$\varphi_i = \left(\frac{\partial E_p}{\partial N_i}\right)_{T,P}, \quad (25a)$$

$$\mu_i(P, T, F) = \mu_i(P, T, 0) + \varphi_i. \quad (25b)$$

Таким образом, в силовом поле напряженностью F химический потенциал частицы увеличивается на величину потенциала взаимодействия данной частицы с полем.

Рассмотрим, чему равна свободная энергия Гиббса нанотрубки, имеющей N^β мест адсорбции, в которых статистически распределены заряженные частицы адсорбентов двух типов, α и γ , с концентрациями N_α^β и N_γ^β . С учетом (25b) и условия, что устойчивые пары не образуются, имеем

$$G = \mu_\beta^\beta N_\beta^\beta + (\mu_\alpha^\beta + \varphi_{\alpha\gamma}) N_\alpha^\beta + (\mu_\gamma^\beta + \varphi_{\gamma\beta}) N_\gamma^\beta - kT \ln W, \quad (26)$$

где μ_β^β — химический потенциал атомов углерода, составляющих нанотрубку, μ_α^β и μ_γ^β — химические потенциалы соответствующих адсорбентов.

Электростатический потенциал взаимодействия описывается выражением

$$\varphi_{\alpha\gamma} = \varphi_{\gamma\alpha} = \frac{z_\alpha z_\gamma e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_s r_{\alpha\gamma}} = \frac{Q}{r_{\alpha\gamma}}, \quad (27)$$

где $r_{\alpha\gamma}$ — среднее расстояние между дефектами, z_α и z_γ — зарядовые числа соответствующих адсорбентов, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, ϵ_s — относительная диэлектрическая проницаемость среды, $Q > 0$ — отталкивание, $Q < 0$ — притяжение. В силу того, что дефекты распределены статистически по узлам решетки, среднее расстояние между дефектами можно оценить по формуле

$$r_{\alpha\gamma} = \frac{1}{\sqrt[3]{N_\alpha^\beta + N_\gamma^\beta}}.$$

Вопросы упругого взаимодействия наиболее подробно рассмотрены в монографии [28]. При разложении энергии взаимодействия по степеням r^{-1} получаем, что главный член разложения меняется с расстоянием как r^3 . Поэтому потенциал взаимодействия выберем в виде $\varphi_{\alpha\gamma} = \sigma / r^3$, где σ — параметр упругого взаимодействия, введенный в [28]. Выражение для свободной энергии кристалла принимает вид

$$G = \mu_\beta^\beta N_\beta^\beta + \mu_\alpha^\beta N_\alpha^\beta + Q N_\alpha^\beta \sqrt[3]{N_\alpha^\beta + N_\gamma^\beta} + \mu_\gamma^\beta N_\gamma^\beta + Q N_\gamma^\beta \sqrt[3]{N_\alpha^\beta + N_\gamma^\beta} + \sigma [N_\alpha^\beta (N_\alpha^\beta + N_\gamma^\beta) + N_\gamma^\beta (N_\alpha^\beta + N_\gamma^\beta)] - kT \ln W. \quad (28)$$

Проводя процедуру отыскания минимума энергии, получаем

$$N_\alpha^\beta = \frac{N_\alpha}{N_\alpha} \left(N^\beta - \sum_{\alpha \neq \beta} N_\alpha^\beta \right) \exp \left(-\frac{g_\alpha^\beta + \varphi_{\alpha\gamma}}{kT} \right). \quad (29)$$

При учете приведенных выше выражений для упругого и электростатического взаимодействий получим

$$N_\alpha^\beta = \frac{N_\alpha}{N_\alpha} \left(N^\beta - \sum_{\alpha \neq \beta} N_\alpha^\beta \right) \times \exp \left[-\frac{g_\alpha^\beta}{kT} - \frac{2\sigma}{kT} (N_\alpha^\beta + N_\gamma^\beta) - \frac{5Q}{3kT} \sqrt[3]{N_\alpha^\beta + N_\gamma^\beta} \right]. \quad (30)$$

Формула (29) позволяет вычислять концентрацию адсорбированных молекул в различных случаях, когда адсорбция протекает во внешних силовых полях: упругих, электростатических, магнитных, при возбуждении системы оптическим излучением.

4. КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ

В основе выбранной кинетической модели лежат положения теории Ленгмюра, развитые в ра-

боте [22]: адсорбция происходит на определенных адсорбционных центрах; молекулы адсорбанта между собой не взаимодействуют; число адсорбционных центров есть постоянная величина, заданная пред- историей приготовления образца; один центр ад- сорбции связывает лишь одну молекулу адсорбанта.

Рассмотрим в рамках теории Ленгмюра кинети- ку адсорбции. Уравнение адсорбции имеет вид

$$\frac{dN_{\alpha i}^{\beta}}{dt} = c_{\alpha}^{\beta} N_{\alpha} (N_i^{\beta} - N_{\alpha i}^{\beta}) - e_{\alpha i}^{\beta} N_{\alpha i}^{\beta}, \quad (31)$$

где $N_{\alpha i}^{\beta}$ — концентрация атомов адсорбанта, связан- ных на местах i -типа, N_i^{β} — концентрация мест i -ти- па, N_{α} — концентрация молекул адсорбанта в газо- вой фазе, определяющая парциальное давление ад- сорбанта, $c_{\alpha i}^{\beta}$ — вероятность захвата адсорбанта це- нтрами адсорбции i -типа при единичной concentra- ции адсорбанта в газовой фазе, $e_{\alpha i}^{\beta}$ — вероятность десорбции адсорбанта.

Для того чтобы решить уравнение (31), необхо- димо знать вид кинетических коэффициентов, опре- деляющих вероятность адсорбции и десорбции га- зов. В состоянии равновесия правая часть уравне- ния (31) превращается в нуль. Подставив в это урав- нение концентрацию адсорбанта (20), получаем вы- ражение для вероятности адсорбции:

$$e_{\alpha i}^{\beta} = c_{\alpha i}^{\beta} N_{\alpha} \exp(-g_{\alpha i}^{\beta}/kT). \quad (32)$$

Эксперимент по десорбции газов проводится в высоком вакууме при непрерывной откачке, поэто- му давление адсорбированного газа (концентрация молекул $N_{\alpha} = 0$) вне пределов нанотрубки стремится к нулю. При этом уравнение (31) упрощается:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\alpha}}{dt} &= \sum_{i=1}^m \frac{dN_{\alpha i}^{\beta}}{dt} = \\ &= - \sum_{i=1}^m v_{\alpha i}^{\beta} N_{\alpha i}^{\beta} \exp\left(-\frac{g_{\alpha i}^{\beta}}{kT}\right) dt, \quad (33) \end{aligned}$$

где $v_{\alpha i}^{\beta} = c_{\alpha i}^{\beta} N_{\alpha}$, $g_{\alpha i}^{\beta}$ — парциальная свободная энер- гия адсорбции, введенная формулой (7).

В формуле (33) суммирование ведется по числу мест захвата атомов адсорбанта. Десорбцию с каж- дого места можно рассматривать независимо. Поэто- му в уравнении (33) достаточно исследовать процесс десорбции с одного типа мест.

Нанотрубки перед определением скорости де- сорбции, как правило, отжигаются в высоком ва- кууме при температурах 1000–1200 °С в течение нескольких часов. Это необходимо для удаления из

образцов аморфного углерода, низкомолекулярных комплексов и нежелательных адсорбантов. Затем температура понижается и происходит насыщение нанотрубок адсорбантом при определенной темпера- туре. После этого криостат с образцом охлаждается до гелиевых температур. После достижения равно- весия образцы нагреваются с постоянной скоростью, например, $\gamma = 0.25$ К/с [29]. В этом случае темпе- ратура образцов изменяется линейно со временем: $T = T_0 + \gamma t$ (T_0 — температура начала нагрева). Как правило, она выбирается задолго до начала де- сорбции. В процессе нагрева тем или иным спосо- бом фиксируется количество десорбирующегося ве- щества. Таким образом, наблюдается термостимули- рованная десорбция вещества из нанотрубки. Для описания этого процесса в формуле (33) необходимо от аргумента t (время) перейти к T (температура). Делая замену переменных, получаем дифференци- альное уравнение

$$\frac{dN_{\alpha i}^{\beta}}{N_{\alpha i}^{\beta}} = -\frac{v_{\alpha i}^{\beta}}{\gamma} \exp\left(-\frac{g_{\alpha i}^{\beta}}{kT}\right) dT. \quad (34)$$

Решение данного уравнения имеет вид

$$N_{\alpha i}^{\beta} = N_{\alpha 0 i}^{\beta} \exp\left[-\frac{v_{\alpha i}^{\beta} T}{\gamma} E_2\left(\frac{g_{\alpha i}^{\beta}}{kT}\right)\right], \quad (35)$$

где $E_2(x)$ — интегральная показательная функция второго порядка.

Уравнение (35) позволяет находить кинетиче- ские коэффициенты: $g_{\alpha i}^{\beta}$ — свободную энергию ад- сорбции (связи молекулы) и $v_{\alpha i}^{\beta}$ — вероятность де- сорбции. Это делается путем сопоставления ана- литического выражения с экспериментальными ре- зультатами. Однако на практике удобнее воспользо- ваться производной по температуре от concentra- ции десорбированных газов, которая для одиночно- го процесса имеет вид кривой с максимумом, а для суперпозиции процессов — кривой с несколькими максимумами, число которых равно числу независи- мых процессов десорбции. Производная для супер- позиции нескольких процессов имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\alpha}}{dT} &= \sum_{i=1}^m \frac{dN_{\alpha i}^{\beta}}{dT} = - \sum_{i=1}^m \frac{v_{\alpha i}^{\beta} N_{\alpha 0 i}^{\beta}}{\gamma} \times \\ &\times \exp\left(-\frac{g_{\alpha i}^{\beta}}{kT}\right) \exp\left[-\frac{v_{\alpha i}^{\beta} T}{\gamma} E_2\left(\frac{g_{\alpha i}^{\beta}}{kT}\right)\right], \quad (36) \end{aligned}$$

здесь учтено, что

$$\frac{dE_n(x)}{dx} = -E_{n-1}(x),$$

а также асимптотическое разложение

$$E_n(x) = \frac{\exp(-x)}{x} \left\{ 1 - \frac{n}{x} + \frac{n(n+1)}{x^2} - \dots \right\}$$

и тот факт, что в области температуры максимума производной скорости десорбции, как правило, $x > 30$.

Легко видеть, что, когда вероятность десорбции молекулы становится сравнима с временем наблюдения, производная достигает максимума. Вероятность десорбции при температуре максимума пика с номером « i » (T_{mi}) с систематической погрешностью порядка $k^2 T^2 / (g_{\alpha i}^{\beta})^2$ равна

$$v_{\alpha i}^{\beta} = c_{\alpha i}^{\beta} N^{\alpha} = \frac{\gamma g_{\alpha i}^{\beta}}{k T_{mi}^2} \exp\left(\frac{g_{\alpha i}^{\beta}}{k T_{mi}}\right). \quad (37)$$

Подставляя выражение (37) в (36) и пользуясь аппроксимацией интегральной показательной функции, получаем

$$\frac{dN_{\alpha}}{dT} = \sum_{i=1}^m \frac{g_{\alpha i}^{\beta}}{k T_{mi}} N_{\alpha i}^{\beta} Z \times \exp\left[-\frac{T^2}{T_{mi}^2} \left(1 - \frac{2g_{\alpha i}^{\beta}}{k T_{mi}}\right) Z\right], \quad (38)$$

где

$$Z = \exp\left[\frac{g_{\alpha i}^{\beta}}{k} \left(\frac{1}{T_{mi}} - \frac{1}{T}\right)\right].$$

Аналогичное уравнение для термостимулированной десорбции электронов с ловушек было получено одним из авторов ранее [29]. Формула (38) очень удобна для анализа кинетики десорбции и позволяет с высокой точностью разделять десорбционные процессы на составляющие, раздельно определяя параметры десорбции. В этой формуле температура максимума и амплитуда пика оцениваются непосредственно из экспериментальной кривой, а подбирать необходимо только энергию связи, что можно сделать с точностью 1–2 %.

5. ВЫЧИСЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ АДсорбЦИИ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Разработанные теоретические модели позволяют определять параметры адсорбции. Для расчета экспериментальные результаты [30] (рис. 1) пересчитывались из весовых процентов в относительные единицы. В первую очередь была рассчитана доля мест,

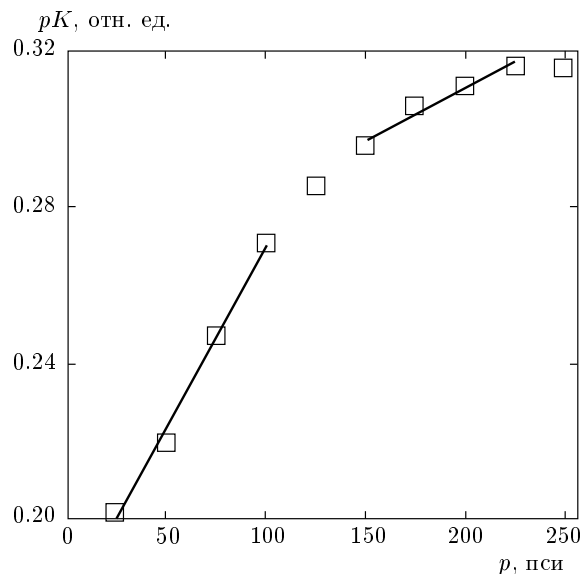


Рис. 1. Изотермы физической адсорбции водорода и их аппроксимация формулой (40). Точки — эксперимент [30], сплошные линии — аппроксимация

занятых атомами водорода. Для этого использовалось очевидное выражение, учитывающее различие молекулярных весов водорода и углерода, причем считалось, что при физической адсорбции водород присоединяется в виде молекулы, а число мест адсорбции равно числу атомов углерода. Доля мест занятых водородом составляет

$$a = w \mu_C / \mu_{H_2}, \quad (39)$$

где w — количество адсорбированного водорода в весовых процентах, μ_C и μ_{H_2} — молекулярные веса углерода и водорода.

Затем делалось преобразование, которое должно было линеаризовать изотерму адсорбции:

$$\frac{a}{1-a} = pK = \frac{p}{p_s} \exp\left(-\frac{g_H^c}{kT}\right), \quad (40)$$

где g_H^c — свободная энергия адсорбции.

На экспериментальной зависимости, представленной на рис. 1, наблюдаются два прямолинейных участка, которые соответствуют адсорбции с различных мест. Аппроксимация участков изотермы линейными зависимостями типа $a_1 p + a_2$ позволяет определить свободную энергию адсорбции водорода:

$$g_H^c = -kT \ln(a_1 p_s). \quad (41)$$

Результаты расчета этой энергии для двух прямолинейных участков (рис. 1) дают значения 0.012 эВ и

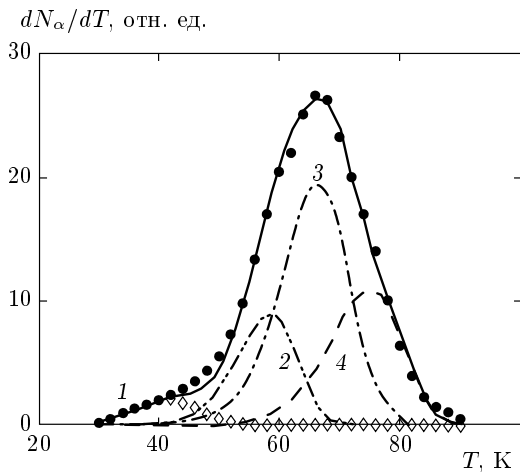


Рис. 2. Температурная зависимость скорости десорбции кислорода при нагреве со скоростью $\gamma = 0.25$ К/с. Ромбы — экспериментальные данные по десорбции кислорода с поверхности аморфного графита. Точки — экспериментальные данные по десорбции с углеродных нанотрубок [3]. Сплошная линия — суммарная расчетная кривая. Штриховые линии — расчеты по формуле (38) при свободной энергии адсорбции g_{α}^{β} [эВ]: 1 — 0.021; 2 — 0.050; 3 — 0.059; 4 — 0.068

0.021 эВ. Эти параметры позволяют вычислить концентрации адсорбированных молекул.

Исследование кинетики десорбции газов позволяет получить кинетические коэффициенты и рассчитать динамику технологических процессов.

Рассмотрим алгоритм определения упомянутых коэффициентов $e_{\alpha i}^{\beta}$ и $c_{\alpha i}^{\beta}$ на примере физической адсорбции кислорода. Для десорбции кислорода параметры найдены при сравнении формулы (38) с экспериментальными данными работы [3]. Результаты вычислений приведены в табл. 1 и представлены на рис. 2.

Для нанотрубок удалось выделить процессы десорбции с четырех различных мест и оценить вероятность десорбции, величина которой другими авторами не определялась. Десорбция с места 1 совпадает с десорбцией аморфного углерода. В соответствии с данными работы [21], теплота адсорбции кислорода на поверхности углерода изменяется в пределах 1600–3800 кал/моль, что соответствует энергии связи 0.017–0.038 эВ. По-видимому, процесс, приводящий к появлению пика 1 (рис. 2), связан с десорбцией с внешней поверхности трубки. Свободная энергия адсорбции с остальных мест выше, что можно связать с эффектом пористости. Можно предположить, что в этих случаях процессы соответству-

ют десорбции с дефектов, внутренней поверхности трубки и пор, образованных пучками нанотрубок. Если судить по количеству десорбированного кислорода, то, вероятно, энергия десорбции 0.059 эВ соответствует положению молекул газа внутри трубки, так как этот пик десорбционного процесса наиболее интенсивный. В целом энергии процессов 2–4, приведенные в табл. 1, совпадают с оценкой 0.05 эВ для потенциала взаимодействия при физической адсорбции молекулы кислорода на углеродную нанотрубку [3]. Как и следовало ожидать, количество адсорбированных молекул пропорционально вероятности десорбции.

Вероятность захвата $c_{\alpha i}^{\beta}$ оценивалась по формуле (37) и приведена в табл. 1. Число мест, на которые осуществляется адсорбция вычислялось с учетом того, что средний радиус нанотрубки составляет 1.5 нм [1], а расстояние между атомами водорода — 2.46 Å. С учетом того, что молекула кислорода может захватиться каждой ячейкой, получаем $6.4 \cdot 10^{14}$ см⁻² для поверхностной концентрации мест и $N_{\alpha} = 1.7 \cdot 10^{22}$ см⁻³ для объемной. Обращает на себя внимание малое значение полученных вероятностей захвата адсорбанта. Это дает основание предположить, что для адсорбции молекуле необходимо преодолеть отталкивающий потенциальный барьер с энергией Δ_{α}^{β} . В этом случае коэффициенты захвата экспоненциально уменьшаются:

$$c_{\alpha}^{\beta} = 2\pi R_{\alpha} D_{\alpha} \exp\left(-\frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}}{kT_m}\right) = c_{\alpha 0}^{\beta} \exp\left(-\frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}}{kT_m}\right). \quad (42)$$

Здесь R_{α} — радиус захвата молекулы, D_{α} — коэффициент диффузии. Коэффициент $c_{\alpha 0}^{\beta} = 2\pi R_{\alpha} D_{\alpha}$ можно рассчитать, предполагая, что захват молекул на нанотрубку идет из полусферы радиуса R_{α} . Адсорбция происходит из разреженного газа, который можно считать идеальным, тогда $c_{\alpha 0}^{\beta} = 4.4 \cdot 10^{-15}$. Различия с данными табл. 1, по-видимому, связаны с существованием отталкивающих барьеров для физической адсорбции. Сопоставляя формулу (42) со значениями вероятности захвата адсорбанта (табл. 1), оцениваем энергию отталкивающих потенциальных барьеров. Приведенные в табл. 1 результаты позволяют сделать вывод, что механизм адсорбции кислорода нанотрубками связан с реакционным механизмом, т. е. при адсорбции молекуле необходимо преодолеть отталкивающий барьер.

Для десорбции водорода параметры адсорбционных процессов найдены при сравнении формулы

Таблица 1. Параметры десорбции кислорода с различных мест локализации

Параметр процесса	Номер процесса десорбции (i)			
	1	2	3	4
Энергия связи $G_{\alpha i}^{\beta}$, эВ	0.021	0.050	0.059	0.068
Вероятность десорбции $v_{\alpha i}^{\beta}$, с ⁻¹	11.8	1310	3010	2180
Вероятность захвата адсорбата, $c_{\alpha i}^{\beta}$, см ³ /с	—	$7.7 \cdot 10^{-20}$	$1.7 \cdot 10^{-19}$	$1.3 \cdot 10^{-19}$
Энергия отталкивающего барьера для физической адсорбции кислорода, $\Delta_{\alpha i}^{\beta}$, эВ	—	0.050	0.058	0.066

Таблица 2. Параметры десорбции водорода с различных мест локализации

Параметр процесса	Номер процесса десорбции (i)		
	1	2	3
Энергия связи, эВ	0.014	0.028	0.078
Вероятность десорбции, с ⁻¹	3.4	2.3	39
Энергии связи из изотермы адсорбции, эВ	0.012	0.021	—

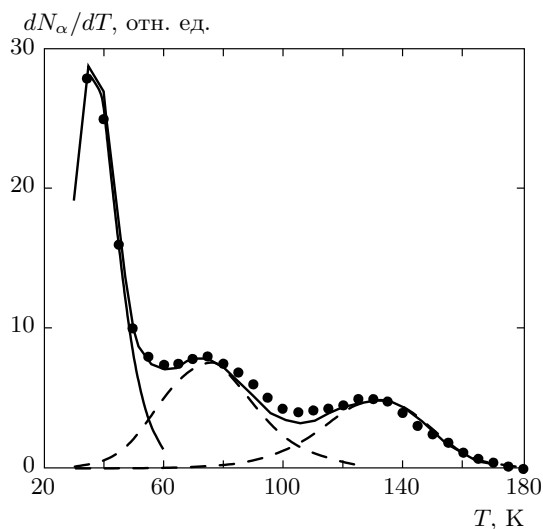


Рис. 3. Кинетика десорбции водорода. Точки — эксперимент [23], линии — аппроксимации уравнением (38)

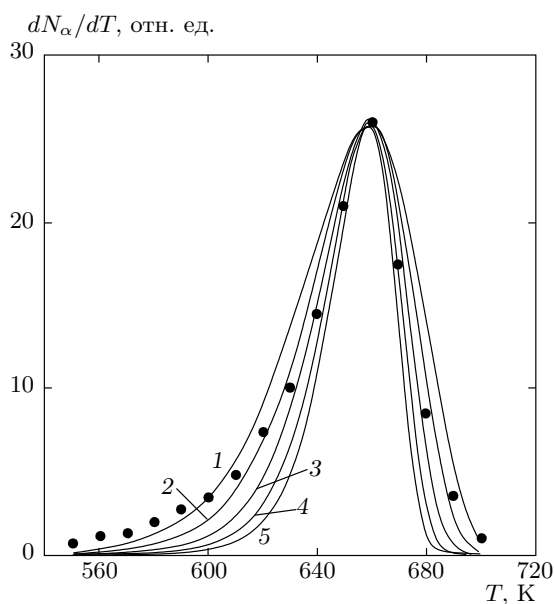


Рис. 4. Моделирование термостимулированной десорбции водорода по формуле (38). Точки — эксперимент [31], сплошные линии — расчет при энергиях десорбции [эВ]: 1 — 1.7; 2 — 2.0; 3 — 2.4; 4 — 2.8; 5 — 3.2

(38) с экспериментальными данными работы [23]. Результаты вычислений приведены в табл. 2 и на рис. 3. Для водорода удалось выделить процессы десорбции с трех различных мест, кроме того, оценить вероятность десорбции, которая ранее не определялась. Результаты кинетических экспериментов хорошо согласуются с термодинамическими расчетами с использованием изотерм адсорбции.

Как уже отмечалось выше, хемосорбция водорода сопровождается разрывом связей С-С и образованием новых связей С-Н. Для анализа воспользуемся экспериментальными результатами, приведенными в работе [31], в которой достаточно убедительно

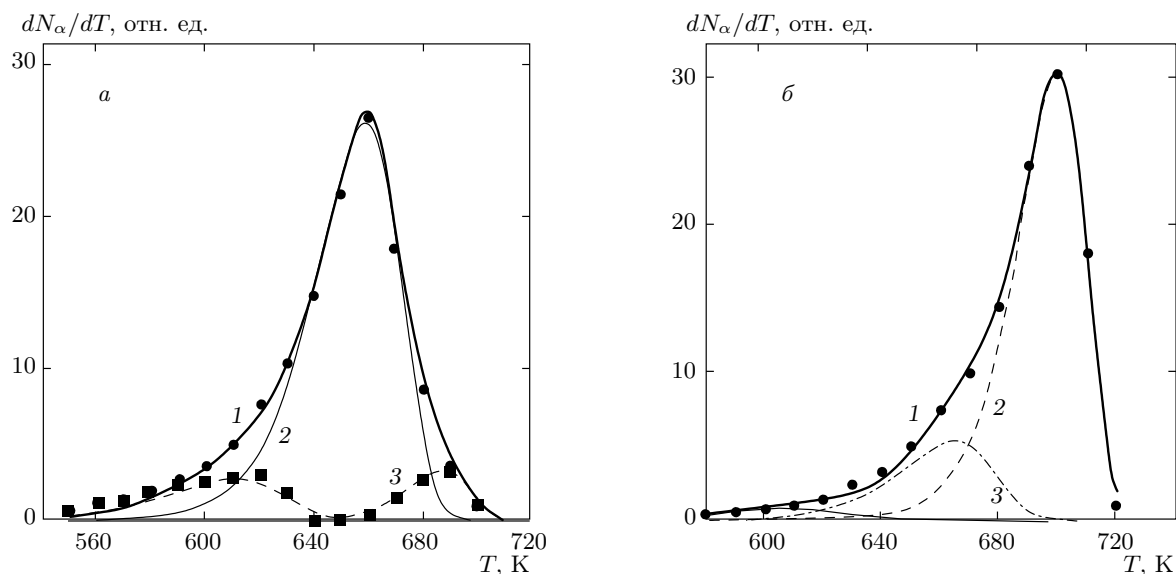


Рис. 5. Разделение десорбционных процессов на составляющие по формуле (38). Точки — экспериментальные результаты работы [31]: *a* — сразу после синтеза; *b* — после отжига при температуре 2200 °С в течение 5 ч. Энергии десорбционных процессов [эВ]: 1 — 1.5; 2 — 2.4; 3 — 3.6

Таблица 3. Сопоставление интенсивности процессов десорбции одностенными углеродными нанотрубками до и после отжига

Параметр процесса	Номер процесса десорбции (<i>i</i>)		
	1	2	3
Парциальный потенциал Гиббса для процесса, эВ	1.5	2.4	3.6
Количество десорбированного водорода до отжига, %	11	76	13
Количество десорбированного водорода после отжига, %	3	17	80

тельно показано, что хемосорбция водорода происходит именно на углеродной нанотрубке, а не на сопутствующих остатках синтеза. Нанотрубки в работе [31] синтезировались методом пиролиза ацетилена C_2H_4 в присутствии катализатора Ni/Al_2O_3 . Исследовалась адсорбция водорода как сразу после синтеза нанотрубки, так и после термообработки в вакууме. Максимальное количество адсорбированного водорода образцами весом до 85 г составляло от 0.12 до 0.27 вес. % в одностенных нанотрубках и до 0.3 вес. % в многостенных. Проводился вакуумный отжиг нанотрубок при температуре 2200 °С. Нанотрубки медленно разогревались до этой температуры в течение 30 мин и выдерживались при ней 5 ч, а затем также медленно охлаждались.

В работе [31] приведены экспериментальные результаты по кинетике десорбции до и после отжига.

На первый взгляд, десорбционный процесс происходит только с одного места. Однако моделирование с помощью формулы (38) (рис. 4), показало, что одной парциальной энергией Гиббса процесс десорбции описать нельзя, так как он носит более сложный характер. Использование формулы (38) позволило разделить десорбционные процессы на составляющие (рис. 5). Приведенные на рис. 5 результаты показывают, что отжиг изменяет относительную интенсивность различных процессов десорбции, что связано с изменением концентрации мест, с которых происходит десорбция в результате отжига. Сопоставление результатов приведено в табл. 3.

Очевидно, что процессы 1 и 2 связаны не с углеродными нанотрубками, а с остаточными продуктами синтеза, например, с остаточными аморфным углеродом или фуллеренами. Углеродные нанотрубки

демонстрируют весьма высокую энергию хемосорбции, что согласуется с моделью, которая обсуждалась в разд. 2.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе разработаны термодинамическая и кинетическая модели для описания адсорбционных процессов и развиты методики определения термодинамических и кинетических коэффициентов. Созданные методы позволяют разделять десорбционные процессы с различных мест локализации адсорбата на составляющие и отдельно определять кинетические коэффициенты десорбции для различно расположенных молекул. Показано, что для физической адсорбции водорода нанотрубками существует отталкивающий барьер, который обуславливает реакционный механизм захвата. Следует заметить, что без разделения процессов на составляющие может возникнуть существенная ошибка в определении энергии связи и вероятности десорбции.

Кроме того, в настоящей работе построены теоретические модели, позволяющие вести расчеты результатов адсорбции с учетом различных внешних факторов, таких как поля упругих напряжений, электрическое и магнитное поля, а также влияние света на адсорбционные процессы. Полученные данные важны для создания сенсоров на основе углеродных нанотрубок.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Loiseau, P. Launous, and P. Petit, *Understanding Carbon Nanotubes*, Springer (2006).
2. S. Iijima, *Nature* **354**, 6348 (1991).
3. A. Tchernatinsky, B. Nagabhinrava, S. Desai et al., arXiv:cond-mat/0502012.
4. H. Ulbricht, G. Moos, and T. Hertel, arXiv:cond-mat/0204525.
5. S. J. Tans, A. R. M. Verchueren, and C. Dekker, *Nature* **93**, 49 (1998).
6. R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, and T. Hertel, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2447 (1998).
7. K. Murata and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **105**, 102 (2001).
8. V. Gayathri and R. Geetha, *Adsorption* **13**, 53 (2007).
9. A. C. Dillon, K. M. Jonse, T. A. Bekkedhai, and C. H. Kiang, *Nature* **386**, 377 (1997).
10. Y. Ye, C. Ahn, C. Witham, and B. Fultz, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2307 (1999).
11. C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, and H. T. Cong, *Science* **286**, 1127 (1999).
12. P. Chen, F. Fu, J. Lin, and K. L. Tan, *Science* **285**, 91 (1999).
13. R. F. Cracknell, *Mol. Phys.* **100**, 2079 (2002).
14. J. Cheng, X. Yuan, L. Zhao, and D. Huang, *Carbon* **42**, 2019 (2004).
15. K. Tada, S. Furuya, and K. Watanabe, *Phys. Rev. B* **63**, 155 (2001).
16. J. P. Sun and Z. X. Zhang, *Appl. Phys. A* **75**, 479 (2002).
17. S. V. Bulyarsky and V. P. Oleinikov, *Phys. Stat. Sol. (b)* **141**, K7 (1987).
18. S. V. Bulyarsky and V. P. Oleinikov, *Phys. Stat. Sol. (b)* **146**, 439 (1988).
19. С. В. Булярский, В. В. Фистуль, *Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках*, Физматлит, Москва (1997).
20. С. В. Булярский, В. В. Светухин, *Физические основы управления дефектообразованием в полупроводниках*, Изд-во Ульяновского ун-та (2003).
21. Б. Трепвел, *Хемосорбция*, Изд-во иностр. лит., Москва (1958).
22. Ф. Ф. Волькенштейн, *Физико-химия поверхности полупроводников*, Наука, Москва (1973).
23. R. O. Loutfy, A. Moravsky, A. Franco, and E. Veksler, *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, Kluwer Acad. Publ. 327 (2002).
24. Ф. Н. Томилин, П. В. Абрамов, *ФТТ* **46**, 1143 (2004).
25. Ю. А. Зарифьянц, *Ж. физ. химии* **38**, 2655 (2004).
26. В. Ф. Кисилев, О. В. Крылов, *Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков*, Наука, Москва (1978).
27. *Курс физической химии*, т. 1, под ред. Я. И. Герасимова, Химия, Москва (1973).
28. Г. Лейбфрит, Н. Бройер, *Точечные дефекты в металлах*, Мир, Москва (1981).
29. С. В. Булярский, С. И. Радауцан, *ФТП* **15**, 1443 (1981).
30. R. B. Hallock and Y. H. Kahng, *J. Low Temp. Phys.* **134**, 78 (2004).
31. G. Q. Ning, F. Wei, G. Y. Luo et al., *Appl. Phys. F* **78**, 959 (2004).