

**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI  
OLIY TA’LIM, FAN VA INNOVATSIYALAR VAZIRLIGI  
DENOV TADBIRKORLIK VA PEDAGOGIKA INSTITUTI**

**MUMINOVA SHAXNOZAXON AKBARXANOVNA, YAGDAROV  
ISHMUMIN DJABBAROVICH**

**BOR VA AZOT ATOMLARINING IKKI QAVATLI UGLERODLI  
NANOTRUBKALARDA ADSORBSIYA JARAYONINI  
MODELLASHTIRISH**

**MONOGRAFIYA**

**DENOV– 2025**

**UDK: 544.723:621.039.76**

**KBK: 22.313**

**M 94**

**Muminova Sh.A, Yadgarov I.D. Bor va azot atomlarining ikki qavatli uglerodli nanotrubkalarda adsorbsiya jarayonini modellashtirish. Monografiya. Denov, TERMIZ PUBLISHING CENTER, 101-bet**

**Taqrizchilar:**

**Isaxanov Z.A**

FA, Ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti, f-m.f.d., professor

**Yusupov E.X**

DTPI instituti, “Umumiy fizika va qurilish muhandisligi” kafedrasini mudiri, v.b. dotsent.

*Denov tadbirkorlik va pedagogika instituti Ilmiy kengashi qarori bilan nashr etilgan*

**Denov tadbirkorlik va pedagogika instituti kengashining 21.09.2025 yildagi sonli majlis bayoniga asosan nashrga tavsiya etilgan.**

**ISBN: 978-9910-624-18-6**

**© Muminova Sh.A, Yadgarov I.D.**

**© TERMIZ PUBLISHING CENTER, 2025-yil**

## **Muqaddima**

So‘nggi yillarda jahon ilmiy hamjamiyatida uglerod asosidagi nanostrukturalar, xususan, uglerod nanotrubkalari (UNT) o‘zining noyob fizik-kimyoviy xossalari tufayli nanomaterialshunoslik, elektronika va energetika sohalarida keng o‘rganilmoqda. Ayniqsa, ushbu nanotrubkalarni turli atomlar bilan modifikatsiya qilish orqali ularning elektr, issiqlik va kimyoviy xususiyatlarini boshqarish imkoniyatlari mavjudligi sababli tadqiqotlarda ustuvor yo‘nalish sifatida qaralmoqda.

Doping va adsorbsiya jarayonlari orqali B va N atomlari kabi geteroatomlarning kiritilishi, uglerod nanotrubkalarining elektron tuzilishini o‘zgartirib, ularning samaradorligini sezilarli darajada oshirishi mumkinligi aniqlangan. Shu bois, nanotrubkalarining vodorod saqlash, katalitik reaksiyalar, shuningdek, termoelektrik qurilmalarda qo‘llanilishi ilmiy izlanishlarning dolzarb yo‘nalishlaridan biri bo‘lib qolmoqda.

Respublikamizda ham ushbu sohada fundamental va amaliy tadqiqotlar olib borilib, yangi tipdagi nanomateriallarni yaratish, ularni qayta tiklanuvchi energiya manbalarida qo‘llash, shuningdek, yuqori samarali yarimo‘tkazgichli geterotuzilmalarni ishlab chiqish masalalariga alohida e‘tibor qaratilmoqda. Bu kabi ilmiy izlanishlar kelajakda energetika xavfsizligini ta‘minlash, ekologik muammolarni bartaraf etish hamda ilg‘or texnologiyalarning rivojlanishiga keng yo‘l ochib beradi.

## KIRISH

Jahonda bugungi kunda uglerodga asoslangan nanostrukturalar, jumladan, uglerodli nanotrubka (UNT)lar o'zining noyob fizikaviy, kimyoviy xossalari tufayli elektron transporti, nano o'lchamli elektronikada, materiallarni mustahkamlash va adsorbentlar kabi sohalarda tadqiq qilish masalalariga alohida ahamiyat berilmoqda. Ular asosida tayyorlangan yangi elementlar kremniy asosli qurilmalarga nisbatan bir necha barobar kichraytirish imkonini berayotgani sababli nanoelektronika sohasida asosiy nonomateriallaridan biri sifatida ishlatilishi mo'ljallanmoqda. Ushbu nanomateriallarni nazorat qilishning usullaridan biri bo'lgan UNTlarga bor (B), azot (N) kabi elementlarni qo'shish (adsorbsiya) yoki uglerod atomi o'rnini bor, azot atomlari bilan almashtirish (doping) jarayonlarini tadqiq qilishga alohida e'tibor qaratilmoqda.

Jahonda so'nggi yillarda turli diametr va xirallikdagi UNTlar va ularning boshqa atom va molekulalar bilan ta'sirini aniqlash bo'yicha ilmiy tadqiqotlar olib borilmoqda. Shu jumladan, UNTlar va bor atomlari, azot atomlari hamda ularning birikmalari orasidagi turli xil o'zaro ta'sir jarayonlarini modellashtirish bo'yicha tadqiqotlar ustuvor hisoblanmoqda, shu bilan birga ham fundamental, ham amaliy nuqtai-nazardan dolzarb vazifalardan hisoblanmoqda.

Respublikamizda nanoelektronika sohasida nanotrubkalardan keng foydalanish va ularning samaradorligini oshirishga xizmat qiladigan yangi texnologiyalarni yaratish bo'yicha tadqiqotlar o'tkazish, shuningdek, uglerodli nanotrubkalar va ularning xususiyatlarini optimallashtirish va ular yordamida yarimo'tkazgichli getereotuzilmalar, ya'ni "metall yarimo'tkazgich" tipidagi tuzilmalarni hosil qilish mexanizmlarini ishlab chiqish va ularni amaliyotga joriy qilish bo'yicha ko'plab tadqiqotlar olib borilmoqda. Ushbu vazifalarni amalga oshirishda, yangi turdagi UNT materiallarini hosil qilish mexanizmlarini o'rganish jarayonini son va sifat jihatdan ko'paytirish muhim hisoblanadi.

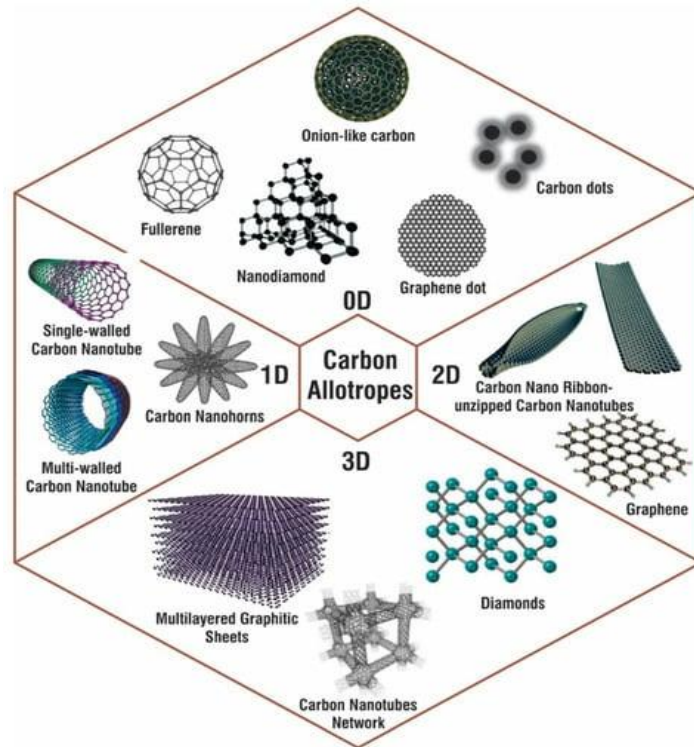
## SHARTLI QISQARTMALAR RO‘YXATI

Molekulyar dinamika	MD
Reaktiv ta‘sir potentsiali	ReaxFF
Uglerodli nanotrubka	UNT
Bir qavatli uglerodli nanotrubka	BQUNT
Ikki qavatli uglerodli nanotrubka	IQUNT
Ko‘p qavatli uglerodli nanotrubka	KQUNT
Bor-uglerodli nanotrubka	B-UNT
Azot-uglerodli nanotrubka	N-UNT
Bor-Azot-uglerodli nanotrubka	BN-UNT
Azotli ikki qavatli uglerodli nanotrubka	N-
IQUNT	
Borli ikki qavatli uglerodli nanotrubka	B-
IQUNT	
Massaviy zichlik	wt. %
Nanometr	nm
Angstrom	Å
Nanosekund	ns
Pikosekund	ps
Femtosekund	fs
Bor atomi	B
Azot atomi	N

# I-BOB. UGLERODLI NANOTRUBKALAR VA ULARNING BOSHQA ATOMLAR BILAN O‘ZARO TA‘SIR JARAYONLARI.

## 1.1-§ Uglerodli nanotrübklar va ularning turlari

Uglerod nanostrukturalari bir qancha sohalarda, jumladan, elektron transporti va nano o‘lchamli elektronikada juda samarali manba bo‘lib qolmoqda [1; 696-727 b].

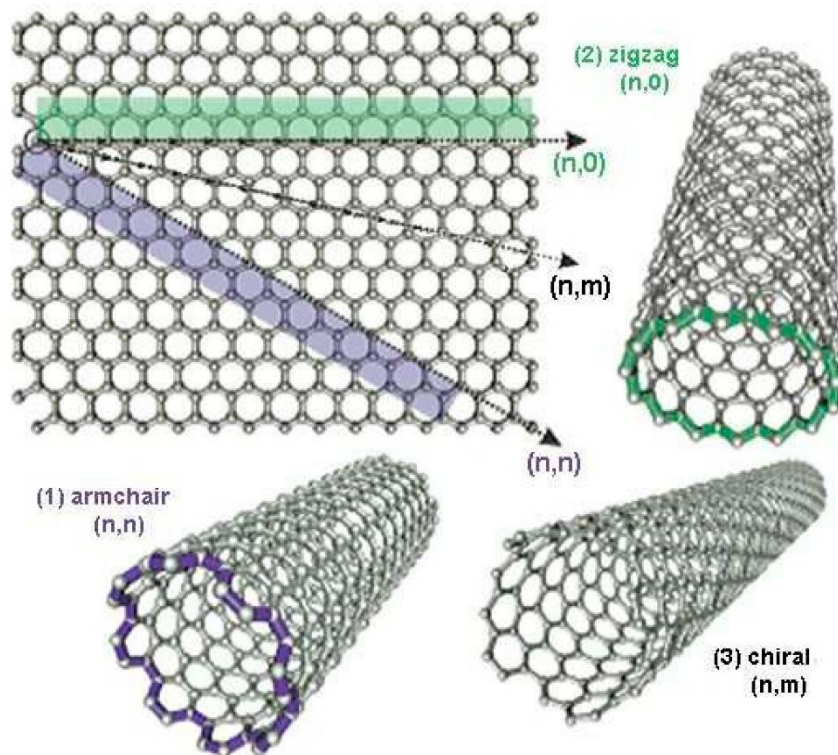


1.1-rasm. Uglerodli nanomateriallar. (0D, 1D, 2D va 3D uglerod nanostrukturalari uchun misollar bilan uglerod allotroplarining turli nanoformalari) [2; 540].

Bugungi kunda uglerodli nanomateriallar noyob fizikaviy, kimyoviy va biologik xossalari tufayli juda katta qiziqishga sabab bo‘lmoqda [3; 251-269]. Uglerod makroskopik va nanoskopik miqyosda turli birikmalar va tuzilmalarni hosil qila oladigan noyob elementdir. Buning asosiy sababi, uglerod atomi orbital gibridlanishining bir nechta alohida turlarini hosil qilishi mumkin. Bu esa o‘z navbatida turli shakl va o‘lchamlarni yaratishga imkon beradi (1.1-rasm). Ma‘lum bo‘lgan kimyoviy birikmalarning 95% dan ortig‘ini uglerodga asoslangan birikmalar tashkil etadi.

Buning sababi to‘rtta valentlik elektronlari (2s va 2p) bo‘lib, ular bog‘lanish (bir, ikki va uch) hosil bo‘lishida ishtirok etadi. Bundan tashqari, uglerod ko‘proq elektronegativ va elektropozitiv elementlarga ega barqaror

moddalarni hosil qilish uchun reaksiyaga kirishishi mumkin. Yakuniy birikmalar va nanostrukturalarning xilma-xilligi turli xil kimyoviy, fizik va biologik xususiyatlarning keng doirasi tufayli ahamiyatga ega. Bu uglerodni materialshunoslik va tadqiqotlardagi eng kengaytirilgan va eng ko‘p o‘rganilgan elementlardan biriga aylantiradi. Uglerodga asoslangan materiallar ko‘plab ilmiy va sanoat tarmoqlarida muhim rol o‘ynaydi.

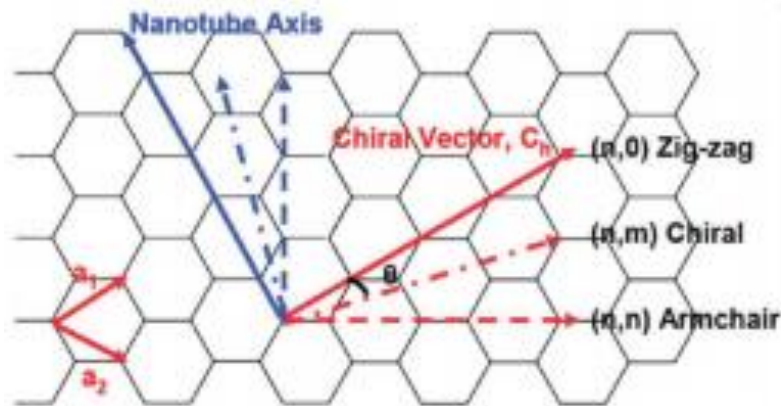


1.2-rasm. Uglerodli nanotrubkaning hosil qilinishi [4; e100578].

Uglerodli nanotrubka (UNT) lar 1990-yillardan beri ilmiy tadqiqotlarda ham, texnik qo‘llanmalarda ham eng muhim materiallar qatoriga kiradi [5; 6495-6521]. UNTlar uglerodning  $sp^2$  gibridlangan allotropik shakli hisoblanadi. Ularning tuzilishiga ko‘ra ajoyib fizik, mexanik va kimyoviy xususiyatlarini o‘zgartirishi olimlarni juda qiziqtirib kelmoqda. UNTlar mexanik kuch, elektr va issiqlik o‘tkazuvchanligi, shuningdek barqarorlik bo‘yicha dunyodagi eng ilg‘or materiallar qatorida turadi. UNT diametri bir-necha nanometr atrofida va uzunligi bir necha o‘n mikron bo‘lgan naycha bo‘lib milliarddan ortiq uglerod atomlaridan iborat molekula hisoblanadi. UNT geksagonal shaklida joylashgan uglerod atomlaridan tashkil topgan bo‘ladi.

Uglerod nanotrubkalarini grafit uchun mavjud nazariy modellarga

chegara qatlami modifikatsiyalarini qo‘shish orqali tasvirlash mumkin. Nanotrubka tarkibidagi uglerod atomlaridan tashkil topgan olti burchakli (geksagonal) halqalar nanotrubkani yasash uchun grafen qatlami qay darajada aylantirilganiga qarab nanotrubka o‘qiga nisbatan turli yo‘nalishlarga ega bo‘lishi mumkin. 1-rasmda turli xil xiralliklarga ega nanotrubkalarni qurish uchun aylantirishi mumkin bo‘lgan grafen qatlamining sxematik tasviri tasvirlangan. UNT tuzilishini quydagicha tasavur qilish mumkin: grafitning bir qatlamini olamiz va uni uzun qilib kesamiz va silindr qilib “o‘raymiz”.



1.3-rasm. Uglerodli nanotrubkaning hosil qilinishi. BQUNTLarining sxematik diagrammasi [6; 297-320].

UNTLar bir biridan xiral vektori (xiralligi) bilan farq qiladi (1.3-rasm). Xiral vektor ( $C_h$ )  $a_1$  va  $a_2$  panjara vektorlari bilan tavsiflanadi [7; 79-91]:

$$C_h = na_1 + ma_2 = (n, m) \quad (1.1)$$

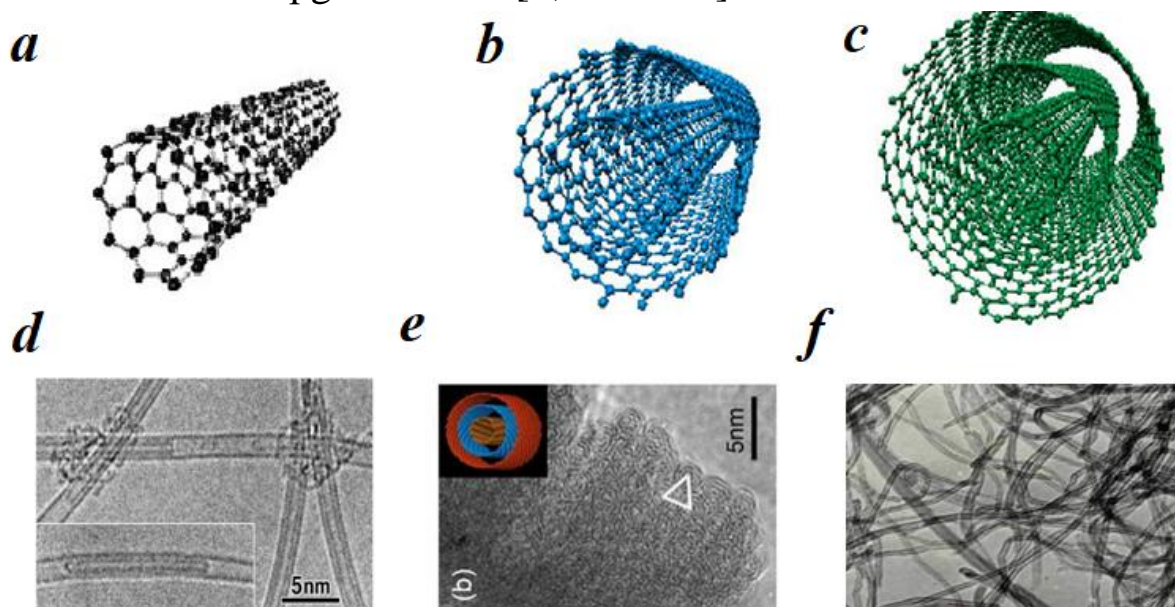
Bu yerda  $n$  va  $m$  mos ravishda nanotrubka diametri ( $d_t$ ) va uning xirallik burchagi ( $\theta$ ) o‘lchamiga qarab o‘zgarib turadigan butun sonlardir, bu yerda  $a=2,46$  A- grafenning qatlam panjara konstantasi:

$$d_t = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm};$$

$$\cos \theta = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}} \quad (1.2)$$

**UNTLari asosan ikki sinfga bo‘linadi:** bir qavatli uglerod nanotrubkalari (BQUNT) va ko‘p qavatli uglerod nanotrubkalari (KQUNT). Umumiyliklarga qaramay, BQUNT va KQUNT o‘zlarining strukturasidagi farqlar tufayli sezilarli darajada turlicha xususiyatlarga ega. BQUNTning eng muhim xususiyati uning yagona grafen qatlamidan iborat ekanligidir

(1.4-rasm). KQUNT esa bir-biriga konsentrik joylashgan bir necha qatlamdan tashkil topgan bo‘ladi [8; 147-188].



1.4-rasm. Turli xil uglerodli nanotrubkalar. *a,d*) BQUNT, *b,e*) IQUNT, *c,f*) KQUNT [9; 9225-9248].

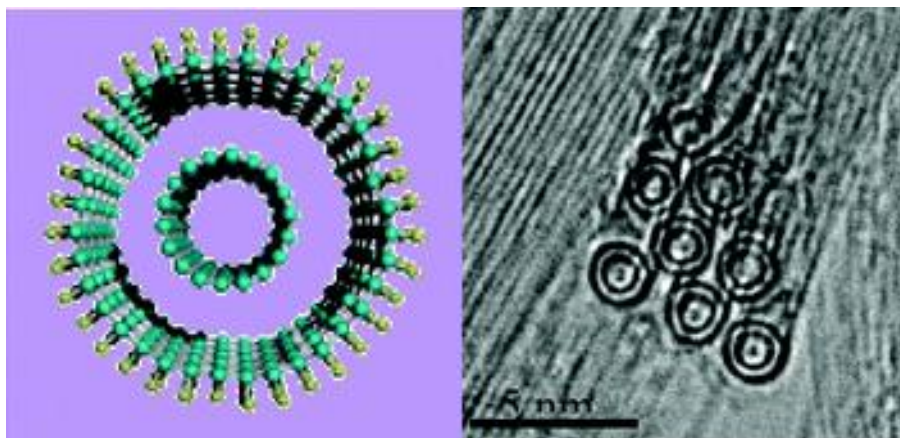
BQUNTlar ko‘p funksiyali qo‘shimcha sifatida foydalanishga va ilgari erishib bo‘lmagan xususiyatlarga ega yangi mahsulotlar yaratishga katta imkoniyatlar taqdim etadi. Ular deyarli barcha ma’lum materiallarning xususiyatlarini, jumladan, o‘tkazuvchanlik, antistatik xususiyatlar, mustahkamlik, yorilishga chidamlilik, moslashuvchanlik va yopishqoqlik kabi parametrlarni yaxshilashga yordam beradi [10; 377-379]. Bunga erishish uchun ko‘pincha UNT konsentratsiyasining o‘ndan yoki yuzdan bir qismidan foydalaniladi, bu esa yakuniy mahsulotni ishlab chiqarishda mavjud texnologiyalarni saqlab qolish imkonini beradi.

BQUNT  $|n-m|$  uchga karrali bo‘lganda metal, aksincha bo‘lgan yarim o‘tkazgich xususiyatini namoyon qiladi. BQUNTlarining taxminan  $2/3$  qismi yarim o‘tkazgich, qolgan qismi esa metallidir [11; 3105-3137]. Yarimo‘tkazgichli BQUNTlari uchun tarmoqli oralig‘i diametrga teskari o‘zgaradi. Deyarli bir xil diametrlil BQUNT xiral vektorlarga qarab turli xil elektron xususiyatlarga ega bo‘lishi mumkin.

### **Ikki qavatli uglerodli nanotrubkalar**

Ikki qavatli uglerodli nanotrubkalar (IQUNT) uglerod nanostrukturalarining rivojlanayotgan sinfidir [12; 503-518]. IQUNT aynan

ikkita konsentrik uglerod nanotrubkalaridan iborat. Ushbu IQUNTni uglerod nanotrubkalarining (UNT) fizik xususiyatlariga devorlararo ulanishning ta'sirini o'rganish uchun eng oddiy tizimga aylantiradi.



1.5-rasm. Ikki qavatli uglerodli nanotrubkaning modelashtirish yordamida olingan tasviri (chapda) va eksperimental usulda olingan tasviri (o'ngda) keltirilgan [13; 1688-1698].

Bir qavatli uglerod nanotrubkalari (BQUNT) bilan solishtirganda, IQUNT lar yuqori mexanik kuch va termal barqarorlikka ega va ular qiziqarli elektron va optik xususiyatlarga ega. IQUNT lar 1991-yilda kashf etilgan va birinchi sintez 1998-yilda e'lon qilingan [12; 503-518]. IQUNTLarning ikki qavatli tuzilishi qiziqarli mexanik va termal xususiyatlarni keltirib chiqaradi, ular BQUNTLarni o'z ichiga olgan boshqa uglerod nanostrukturalari bo'lishi mumkin.

IQUNTLarining har bir devor yarimo'tkazgich (Ya) yoki metall (M) bilan to'rtta mumkin bo'lgan elektron konfiguratsiyadan biriga ega bo'lishi mumkin: Ya@Ya, M@Ya, M@M va Ya@M (ichki naycha @ tashqi naycha) [12; 503-518]. Agar ichki va tashqi naychalarning birlik hujayra uzunliklari o'rtasidagi nisbat ratsional son bo'lsa, IQUNT mutanosibdir va agar nisbat irratsional bo'lsa, nomutanosibdir. Muvozanatli IQUNT periodik panjarali tuzilishga ega, nomutanosib IQUNTLar uchun esa simmetriya buziladi. IQUNTLarning elektron xususiyatlariga devorlararo o'zaro ta'sirlar jiddiy ta'sir ko'rsatishi mumkin, bu ko'p jihatdan strukturaviy farqga va ichki va tashqi nanotrubka orasidagi masofaga bog'liq.

Muvozanatli IQUNT davriy panjara tuzilishiga ega, nomutanosib IQUNTLar uchun esa simmetriya buziladi. IQUNT ning tarmoqli bo'shlig'i/elektron xususiyatlariga strukturaviy farq va ichki trubka va tashqi trubka orasidagi masofaga bog'liq bo'lgan devorlararo o'zaro ta'sirlar jiddiy ta'sir ko'rsatishi mumkin. Deyarli bir xil diametrli UNTLar xiral vektorlarga qarab turli xil elektron xususiyatlarga ega bo'lishi mumkin. IQUNTLarning elektron xususiyatlari ichki va tashqi qatlamlarning elektron xususiyatlarining oddiy superpozitsiyasi bo'lmasligi mumkin. Devorlararo masofa IQUNT ning elektron xususiyatlariga ham ta'sir qilishi mumkin. Devorlararo o'zaro ta'sirlarni o'rganish uchun nazariy hisob-kitoblar keng qo'llanilgan.

Ya@Ya IQUNT ning energiya bo'shlig'i  $0 < t_p < 0,4$  eV oralig'ida ikki devor orasidagi p-elektronni tavsiflovchi doimiy  $t_p$  devorlararo ta'sirning ortishi bilan kamayadi. Misol uchun, grafitning devorlararo ta'siri 0,344 nm qatlamlar orasidagi masofaga mos keladigan 0,35 eV ni tashkil qiladi. Devorlararo birlashma ikki devor radiusi farqiga teskari proporsionaldir. Diametri oshgani sayin, Ya@Ya IQUNTLarning energiya bo'shliqlari tez kamayadi va  $D > 1,5$  nm bo'lganda yo'qoladi. M@M IQUNTLar  $t_p$  va  $D$  dan mustaqil bo'lib, bo'shliqsiz qoladi. Bu tadqiqotlar zichlik funksional nazariyasi (DFT) tomonidan ham qo'llab-quvvatlanadi.

IQUNT devorlar orasidagi masofa 0,33-0,42 nm bo'lgan ikkita konsentrik BQUNT-ekvivalent nanonaychalardan iborat [14; 31-35]. Har bir BQUNTni xirallik vektor bo'ylab silindrga aylantirilgan grafen varag'i sifatida ko'rish mumkin.

IQUNTLarining elektron xususiyatlari ichki va tashqi qatlamlarning elektron xususiyatlarining oddiy superpozitsiyasi bo'lmasligi mumkin. Devorlararo masofa IQUNT ning elektron xususiyatlariga ham ta'sir qilishi mumkin. S. Liang mutanosib IQUNTLarning elektron strukturasi mahkam bog'langan model orqali o'rganib chiqdi va IQUNTning energiya diapazoni tuzilishiga devorlararo ulanish kuchi va IQUNT diametri  $D$  (ichki va tashqi quvur diametrlarining o'rtacha qiymati) ta'sir qilishini aniqladi [15; e165201]. IQUNTLar yangi material sifatida paydo bo'ldi. Noyob ikki devorli struktura ichki trubkani buzilmagan holda tashqi devorni tanlab funksionallashtirish imkonini beradi.

## **1.2-§. Uglerod nanotrubkalari va ularning boshqa atomlar bilan o‘zaro ta‘sir qilish jarayonlari.**

Uglerod nanotrubkalarining boshqa atomlar bilan o‘zaro ta‘sirini o‘rganish muhim yo‘nalishlardan biridir, chunki u turli xil ilovalar, jumladan kataliz, sensorlar va elektron qurilmalarda ularning xatti-harakatlariga ta‘sir qiladi. UNTlarning yuzasi yuqori reaktiv bo‘lib, ular turli xil atomlar, masalan, metallar, metall bo‘lmagan atom va molekulalar va organik molekulalar bilan bog‘lanishga imkon beradi. Ushbu o‘zaro ta‘sirlar UNTlarning elektron xususiyatlarini o‘zgartirishi mumkin, bu ularni yarim o‘tkazgichlarda va boshqa elektron komponentlarda ishlatishga imkon beradi.

Metall o‘zaro ta‘sirlar: UNTlar metall atomlari bilan o‘zaro ta‘sirlashganda, ular kuchli aloqalar hosil qilishi mumkin, bu ko‘pincha katalitik xususiyatlarning yaxshilanishiga yoki yaxshilangan elektr o‘tkazuvchanligiga olib keladi. Metall-UNT kompozitlari katalizdagi potensial va elektron qurilmalarda komponentlar sifatida keng o‘rganiladi.

Metall bo‘lmagan o‘zaro ta‘sirlar: UNTlar vodorod, kislorod yoki azot kabi metall bo‘lmagan elementlar bilan ham o‘zaro ta‘sir qilishi mumkin. Ushbu o‘zaro ta‘sirlar nanotrubkalarining kimyoviy reaktivligi va elektron tuzilishini sezilarli darajada o‘zgartirishi mumkin, bu ularni sensorlarda yoki kimyoviy reaksiya jarayonlarining bir qismi sifatida foydalanishga yaroqli qiladi.

Organik molekulalar: Uglerod nanotrubkalarini ularning yuzasiga turli xil organik molekulalarni biriktirish orqali funksionallashtirish mumkin. Ushbu funksionallashtirish turli xil erituvchilarda UNTlarning eruvchanligini yaxshilashi, tibbiy ilovalar uchun biologik muvofiqligini oshirishi yoki nanotexnologiyada maxsus foydalanish uchun ularning elektron xususiyatlarini moslashtirishi mumkin.

UNTlarning boshqa elementlar va birikmalarning atom va molekulalari bilan o‘zaro ta‘siri so‘nggi yillarda jadala suratlarda o‘rganilib kelinmoqda. Xususan adsorbsiya, doping va funksionallashtirilgan bor (B) [16; 3574-3579], azot (N) [17; 7219-7226], ftor (F) [13; 1688-1698], brom (Br) [18; 2708-2715], kalsiy (Ca) [19; 5808-5813], platina (Pt) [20; 39480-39489] kabi elementlarning UNTlarga qo‘shilishi uning mexanik, elektr va

optik xossalarni o'zgartirish imkonini beradi.

Xususan, D. Silambarasan va uning hamkasblari Bor (B) atomlarini BQUNTLariga funksiyalash orqali vodorod saqlashni eksperimental ravishda o'rganib chiqishgan bo'lsa [16; 3574-3579], Yann Tison va uning hamkasblari BQUNTLarida azotni doping jarayonini tahlil qilishgan [17; 7219-7226]. Silvia H. De Paoli Lacerda uning hamkasblari UNTLarining inson qon trombositlariga kalsiy (Ca) kirishi uni qanday faollashtirishini o'rganishgan bo'lsa [19; 5808-5813], Vu hamda L. G. Bulusheva ularning hamkasblari turli xil IQUNTLariga fluor (F) va palladiyni (Pd) atom va molekulalarini ta'sirini eksperimental ravishda o'rganib chiqdi [13; 1688-1698]. Undan tashqari, L. G. Bulusheva va boshqalar IQUNTLarining brom (Br) lanishini tekshirishgan bo'lsa [18; 2708-2715], Dan Xia va boshqalar platina (Pt) nanosimlari yordamida IQUNTLaridan ichki devorni ajratib olish bo'yicha eksperimental va modellashtirish ishlarini olib bordilar [20; 39480-39489].

UNTLarga turli xil element va birikmalar atom va molekulalarini funksionalizatsiya qilish bo'yicha so'nggi yillarda keng ko'lamda nazariy, eksperimental va modellashtirish tadqiqotlari olib borilmoqda. Uglerod nanotrubkalari uglerod atomlaridan tashkil topgan va shuning uchun uglerodning barcha ko'p qirrali xususiyatlariga, shu jumladan uglerod materiallarining turli birikmalari va hosilalarini hosil qilish qobiliyatiga ega va kimyoviy reaksiyalar yordamida turli xil yo'llar bilan funksionalizatsiya qilinishi mumkin. Nanotrubkalarni funksionallashtirish juda muhim asosiy element hisoblanadi. Turli funktsional guruhlarining birlashtirilishi ularning eruvchanligini, kimyoviy reaktivligini va boshqa fizik-kimyoviy xususiyatlarini o'zgartirishga imkon beradi. Funksionalizatsiya nanotrubka to'plamlarini ajratib olishda ham samaralidir [21; 186-210]. Funksionalizatsiya UNT ning yon devorlari yoki uchlariga ma'lum bir funktsional guruhni kiritadi [22; e5386].

UNT sirt xususiyatlarini o'zgartirishning asosiy yondashuvi kimyoviy funksionalizatsiya bo'lib, uni turli toifalarga bo'lish mumkin: joylashuvi bo'yicha u ekzoedral (sirtida) yoki endoedral (ichida) bo'lishi mumkin va bog'lanish asosida kimyoviy (kovalent) yoki fizik (kovalent bo'lmagan) funksionallashtirish bo'lishi mumkin. Ekzoedral funksionalizatsiya UNT

ning tashqi yuzasida, ham uchlarida, ham yon devorlarda funksionalizatsiyani anglatadi. Boshqa tomondan, endoedral funksionalizatsiya nanotrubkalarini nuqson joylarida atomlar yoki molekulalar bilan to'ldirishni anglatadi [23; 5722-5744].

Kovalent funksionalizatsiya deganda, sistemaga begona atomlarning kiritilishi bilan funksional guruhlarning UNT bilan kovalent bog'lanishi tushuniladi. Kovalent funksionalizatsiyaning asosiy afzalliklaridan biri bu erishish mumkin bo'lgan kimyoviy modifikatsiyaning yuqori darajasiga asoslangan samaradorligidir. Nisbatan keng doiradagi funksional guruhlar UNTga uchlari yoki yon devorlariga biriktirilishi mumkin [23; 5722-5744]. UNTning elektron tuzilishini o'zgartirish mumkin emas, lekin kovalent funksionalizatsiya orqali yangi xususiyatlarni qo'shish mumkin. O'zgartirilgan nanotrubkalar suv, aseton yoki spirt kabi qutbli erituvchilarda ko'proq dispersiyani ko'rsatadi [22; e5386]. Kovalent funksiyaga galogenlash, gidrogenlash, siklodlanish, radikal qo'shish, elektrofil qo'shilish, ozonoliz, nukleofil qo'shilish reaksiyasi va boshqalar kiradi. Kimyoviy funksiyalashning asosiy kamchiligi bu UNTda nuqsonlarning paydo bo'lishidir [23; 5722-5744]. Kovalent funksionalizatsiya, shuningdek, o'rnini bosuvchi doping yoki geteroatom dopingini ham o'z ichiga olishi mumkin, bu asosan azot, bor, fosfor va boshqalar kabi geteroatomlarni  $sp^2$  uglerod materialining orasiga kimyoviy biriktirish yoki kiritishni anglatadi. Uglerod nanotrubkalarini doping qilish ularning adsorbsiya/doping bo'lmagan boshqa atomlardan farq qiladigan noyob elektron, mexanik va kimyoviy xususiyatlarga ega bo'lishiga sabab bo'ladi.

Boshqa tomondan, kovalent bo'lmagan funksionalizatsiya van der Waals, gidrofobik yoki  $\pi-\pi$  o'zaro ta'sirlarga asoslangan. Bu nanotrubkalarining kengaytirilgan  $\pi$  tarmog'ini saqlaydigan, ya'ni nanotrubkalarining elektron tuzilishini o'zgarmasdan saqlaydigan funkcionallashtirish usulidir [22; e5386]. Ushbu o'zaro ta'sirlar juda qiziq, chunki ular UNT va BQUNTning elektron xatti-harakatlarini buzmaydi. Natijada, UNTning asl elektron va optik xususiyatlari deyarli to'liq saqlanib qoladi, bu UNTning potensial qo'llanilishi uchun muhim omil hisoblanadi. Ushbu turdagi funksionalizatsiyani nazorat qilish qiyin emas, balki har bir bog'langan molekulalar desorbsiyaga olib keladigan va qisman ishlaydigan

UNT qoldirib, yana yig'ilishga moyil bo'lganligi sababli tavsiflash qiyin. Endoedral funksionalizatsiya, shuningdek, kovalent bo'lmagan funksionalizatsiya turi bo'lib, unda tutilish UNT strukturasi sodir bo'ladi [24; e392]. Sirt modifikatsiyasi natijasida yuzaga keladigan o'zgarishlarni to'g'ri tushunish uchun UNTning sirt kimyosi va tuzilishini tavsiflash talab qilinadi.

Pd ning IQUNTLarga yuklanishi uglerod nanotrubkalarida hech qanday tarkibiy o'zgarishlarga olib kelmasligini tasdiqladi. Pd nanozarrachalarining yuqori dispersiyasi yuqori saqlash hajmiga olib keladi, chunki u uglerod tuzilmalari va vodorod molekulari o'rtasida maksimal darajada aloqa qilish imkonini beradi. Shuning uchun biz  $H_2$  ning Pd katalizatori tomonidan dissotsiatsiyalanishini va vodorod atomlari UNTLardagi nuqson joylarida adsorbsiyalanishini taklif qilamiz. IQUNTLarning nanokristalli Pd bilan yuklanishi  $H_2$  molekularining vodorod atomlariga ajralishiga yordam beradi [25; e255].

Yarim o'tkazgich va metall UNT qurilmalari haqidagi hisobotlar UNT sirt kimyosining kontakt qarshiligiga ta'sirini ko'rsatadi [21; 186-210]. UNTLarning elektr kontaktlari turli metallar bilan ishlab chiqarilgan va qarshilikdagi nomutanosibliklar UNT yuzasida kislorod mavjudligi bilan bog'liq [9; 9225-9248, 10; 377-379]. Ti, Cu va Rh kabi metallar UNT yuzasida adsorbsiyalangan kislorod atomlarini olib tashlashi va UNT metall bilan aloqa qilish yuzalar orasida (interfeysida) oksid to'sig'ini hosil qilib, kontakt qarshiligini oshiradi. Xususan, Rh va Cu kislorodli bo'sh joylardan kislorodni tozalashi haqida xabar berilgan [11; 3105-3137, 12; 503-518]. Metall atomlari tomonidan kislorodning olib tashlanishi va oksid qatlamining shakllanishi metallning oson oksidlanishi bilan bog'liq edi [13; 1688-1698]. Shu nuqtai nazardan, Pt va Pd elektr bilan aloqa qiladigan uglerod nanotrubkalari uchun taklif qilingan, Pd ko'pgina adabiyotlarda past kontaktga qarshilik ko'rsatadigan eng yaxshi metall sifatida qayd etilgan [14; 31-35].

Turli usullar, shu jumladan funksionallashtirish, UNT xususiyatlarini moslashtirish uchun tur xil vositalarni taklif qiladi [22; e5386]. Shunga o'xshash geteroatomlar yoki funksional guruhlar bilan almashtirish reaksiyalari orqali erishilgan funksionalizatsiya UNTning eruvchanligini,

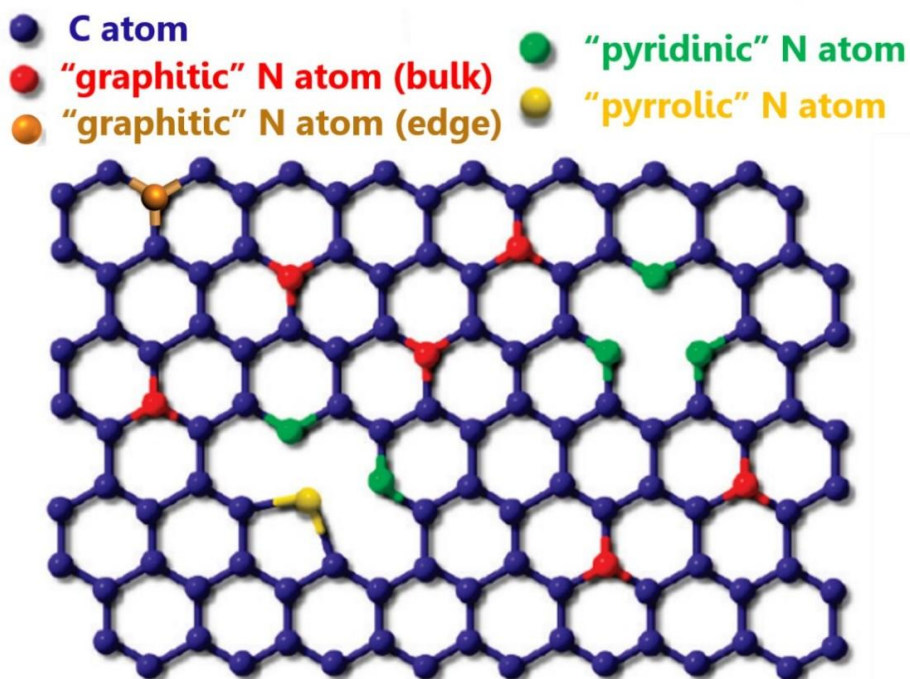
kimyoviy reaktivligini va boshqa fizik-kimyoviy xususiyatlarini o'zgartiradi. Ta'kidlash joizki, funksionallashtirish nanotrubka to'plamlarini izolyatsiya qilishda yordam beradi [21; 186-210].

### **1.3-§. Uglerodli nanotrubkalar va azot atomlarining o'zaro ta'sir jarayonlari.**

Uglerodli nanotrubkalar (UNTLar) sohasidagi tadqiqotlar ularning noyob struktura va elektron xususiyatlari tufayli katta yutuqlarga erishdi, bu molekulyar nanostrukturalarni nanoelektronika va nanomehanika qo'llanmalar uchun ideal strukturaga aylantiradi. Ayniqsa, BQUNT va IQUNTLar nanoelektron qurilmalarda faol elementlar sifatida yuqori samaradorlikni namoyish etmoqda. Shuning uchun, bunday qurilmalarda ularning elektron xususiyatlarini nazorat ostida sozlash talab qilinadi va bu ilovada doping yoki adsorbsiya qilish maqbul variant hisoblanadi. Kremniy (Silikon) sanoatida qo'llaniladigan jarayonlarga o'xshash tarzda, nazorat ostida doping yoki adsorbsiya qilish darajasiga ega  $n$  va  $p$  turdagi yarim o'tkazgichlarni yaratish uchun geteroatomlar, masalan, azot (N), bor (B) yoki fosfor (P), platina (Pt) kabi elementlarni qo'shish samarali yondashuvdir. Ushbu elementlar orasida Pt asosidagi materiallar eng yaxshi tanlov bo'lsada, juda qimmat va noyob platina ishlatilishi yoqilg'i elementlarining rivojlanishi va keng ko'lamda tijoratlashuviga katta to'siqdir. Shu sababli, platina katalizatorlariga muqobil bo'lgan nodir metall katalizatorlarini izlash juda istiqbolli yo'nalishdir [26; 1570-1574]. Turli xil potensial doping holatlari orasida, azot atomi bilan doping qilingan uglerod materiallari o'zlarining ajoyib elektrokatalitik ko'rsatkichlari, arzonligi, ajoyib barqarorligi va ekologik xavfsizligi sababli katta e'tiborni jalb qilmoqda va shu bilan kislorodni qaytarish reaksiya uchun metallsiz katalizatorlarning yangi avlodini yaratmoqda. Bundan tashqari, ortiqcha valentlikka ega bo'lgan azot atomi grafen tekisligiga kiritilganda, ko'proq  $\pi$ -elektronlar hosil bo'ladi [27; 169-177]. Bu xususiyat, shuningdek, N va C elementlarining elektromanfiyligidagi sezilarli farqi tufayli grafitli uglerodlarga ko'plab noyob xususiyatlarni, jumladan,  $n$  tipli tashuvchi konsentratsiyasini oshiradi, yuqori sirt energiyasini, ishchi funksiyasini kamaytiradi va boshqariladigan qutblanishni ta'minlaydi [28; 6818-6825].

N atomlari doping yoki adsorbsiya qilingan KQUNTLar sintezi va ularning yaxshilangan elektr va mexanik xususiyatlari keng o'rganilgan. Biroq, N atomlari doping qilingan BQUNT va KQUNTLar sintezi va elektron xususiyatlari bo'yicha yetarlicha tadqiqotlar olib borilmagan. Tadqiqotlarda nafaqat UNTlar umumiy morfologiyasi (masalan, diametri), balki C-N bog'lanish muhiti yoki sof inkapsulyatsiya qilingan gazsimon N atomlari ham muhim rol o'ynaydi. Nazorat ostida doping qilish darajasiga ega UNTlar uchun N atomlarini ( $sp^2$  ga o'xshash) doping qilish talab qilinadi. Shuning uchun bog'lanish muhitining aniq kuzatuv muhimdir. BQUNT va IQUNTLarga N atomlarini qo'shishda ikkita asosiy konfiguratsiya yuzaga keladi va bu strukturalarga turli xususiyatlar kiritadi. Birinchisi, bir N atomi devordagi C atomini almashtirib, qo'shimcha elektron hosil qiladigan  $n$  turdagi yarim o'tkazgichni hosil qiladigan  $sp^2$  konfiguratsiyasi. Ikkinchi konfiguratsiya esa piridinga o'xshash bog' bo'lib, bu UNT devorlaridan bir C atomini olib tashlashni va strukturaviy nuqsonlarni keltirib chiqaradi [29; 2879-2884]

Azot atomlari nanotubalarning strukturaviy joylashuvi va elektron xususiyatlariga katta ta'sir ko'rsatishi aniq. Azot atomlari qo'shilgan devorlarning ushbu noyob xususiyatlarini tushuntirish uchun uglerodli nanotubkalardagi azot atomining bog'lanish konfiguratsiyasi bo'yicha ko'plab nazariy tadqiqotlar o'tkazilgan. Uglerodli nanotubkalarda azot atomlari uglerod atomlarining o'nini egallashi (doping)ning bog'lanish konfiguratsiyasi uchun turli strukturaviy modellar taklif qilingan. 1.6-rasmda sxematik tarzda ko'rsatilganidek, grafen tarkibidagi N atomlarining uchta umumiy bog'lanish konfiguratsiyalari, jumladan, pirrolik, piridinlik va grafitik N atomlari ko'rsatilgan [30; 3335-3345]



1.6-rasm. Grafen va N-UNTlarda har xil turdagi N atomlarning (grafit, piridin va pirrol N) sxematik tasviri [31; 1752-1758].

Piridinlik N atomlari grafen tekisliklarining chetlarida joylashgan bo‘lib, har bir N atom ikki C atomi bilan bog‘langan va  $\pi$  tizimiga bitta  $\pi$ -elektron beradi. Pirrolik N atomlari holatida, ular geterotsiklik halqalarga kiritilgan va har bir N atom ikki C atomi bilan bog‘langan bo‘lib,  $\pi$  tizimiga ikkita  $\pi$ -elektron qo‘shadi. Grafitik N grafen tekisligidagi uglerod atomlarini almashtiradigan N atomlariga ishora qiladi. Bunday doping qilingan N atomlari C bilan doping qilingan grafitik karbonlarning Fermi darajasi atrofidagi mahalliy zichlik holatini o‘zgartirishi mumkin, bu esa ularning elektron xususiyatlarini o‘zgartirish va kislorodni kamaytirish reaksiyalari (ORR-Oxygen Reduction Reactions) ko‘rsatkichlarini yaxshilashda muhim rol o‘ynashi mumkin [28; 6818-6825]. Boshqa tomondan, metall oksidlari ham ORR katalizatorlari uchun yaxshi nomzodlar, garchi ular odatda past o‘tkazuvchanlikka, shuningdek, operatsiya davomida erish va aglomeratsiyaga uchrasa ham. Natijada, elektrokatalizatorlar yomon elektrokimyoviy xususiyatlarni ko‘rsatadi va ularning qo‘llanishini cheklaydi. N-UNTlar yoki nanografen (N-G) katalizator nanozarrachalarini aglomeratsiyasini samarali ravishda to‘sib qo‘yishi va ularning ajoyib ichki o‘tkazuvchanligi va katta yuza orqali

elektron o'tkazuvchanligini oshirishi mumkin. Shuning uchun, N-UNTlar va NG ORR uchun ajoyib metallsiz elektrokatalizatorlar va mukammal katalizator tayanchi sifatida ishlatilishi mumkin.

Nanotrubka devoridagi uglerodni azot atomi bilan to'g'ridan-to'g'ri almashtirish birinchi marta Yi va Bernholk tomonidan zichlik funktsional nazariyasi (DFT) yordamida nazariy jihatdan o'rganilgan. Ular yarim o'tkazgichli zigzag (10,0) va chiral (6,5) nanotrubkalarni o'rganib, Gamma o'tkazuvchanlik zonasidan 0,27 eV past holatini topdilar. Lammert va boshqalar (8,0) nanotrubkalarda 1,4% azot konsentratsiyasida nazariy tartibsiz almashtirishni tadqiq etdilar va donor holatlarini 10 Å atrofida lokalizatsiya qilishdi. Nevidomskiy va boshqalar tomonidan so'nggi DFT hisob-kitoblari ancha kattaroq superxujayralarda zig-zag (8,0) nanotrubkalarda o'tkazuvchanlik zonasidan taxminan 0,2 eV pastda va armchair (5,5) nanotrubkalarda bir xil energiya atrofida o'rinini bosuvchi azot atomi bilan bog'liq donor holati mavjudligini tasdiqlaydi.

Almashtirilgan azotga nisbatan, piridin azot (N) ning bog'lanishidagi hisob-kitoblari Fermi darajasidan pastda doping qilinmaydigan holatga ega ekanligini ko'rsatadi. Bir nechta tadqiqotlar, bir bo'shliq (vakans) atrofidagi uchta uglerod atomidan birini piridin azoti almashtirishini, keyinchalik azot-vakansiyasi (NV) kompleksi deb atashgan. (5,5) nanotrubkalaridagi NV kompleksining DFT tadqiqotlari vakansiya atrofidagi ikki uglerod qo'shnilari o'rtasidagi zaif C-C bog'lanishining qayta qurilishini ko'rsatadi, bu grafitdagi uglerod vakansiyasi uchun o'tkazilgan tadqiqotlarga o'xshaydi. O'zgartirilgan DFT hisob-kitoblari C-N bog'lanish uzunliklarini 1.34 Å ga teng ekanligini, bu esa, Fermi darajasidan biroz pastda joylashgan qabul qiluvchi holat deb xulosa berishadi. Kang va Jeong tomonidan N<sub>3</sub>V tuzilmasi bo'yicha olib borilgan hisob-kitoblar, NV ga o'xshash 0.5 eV Fermi energiyasidan (FE) pastda strukturaning buzilish holatlarini ko'rsatdi.

Boshqa guruhlar struktura sirtiga adsorbsiyalangan azot atomlarini nazariy jihatdan o'rganishganda, nanotrubka yuzasida ikki valentli joylashib, ostidagi buzilgan C-C bog'lanish hosil qilishini aniqlashdi. Bu esa, strukturaning kuchli qabul qiluvchi holatga ega ekanligi ko'rsatgan. Biroq, DFT yordamida hisoblangan uning yuzada ko'chish to'sig'i faqat 1.1 eV ni tashkil etadi va shuning uchun xona haroratida atomlar harakatlanishi

mumkin, bu esa struktura sirtida boshqa nuqsonlar bilan birlashish yoki N<sub>2</sub> hosil qilishiga olib kelishi mumkin. Shuningdek, azotning boshqa atomlar bilan bog‘lanmagan uchlarini piridin kabi halqalar bilan bezatishi mumkinligi taklif qilingan. Azotli piridinning KQUNTLarga kiritilishining boshqa bir imkoniyati, uglerod vakansiyasini qo‘shmasdan, nanotrubka devorlari ichidagi qirralarini bezashdir. Nanotrubka devorlarining burilishi va qavatlarining mos kelmasligi, azot bilan doping qilingan KQUNT devorlarining yuqori aniqlikdagi o‘tkazuvchan elektron mikroskopiyasi (HRTEM) tasvirlarida umumiy xususiyati ochib berilmagan. Bu mualliflar bilishicha, na nazariy, na tajribaviy jihatdan o‘rganilmagan.

Shunday qilib, nazariy va eksperimental tadqiqotlar shuni ko‘rsatadiki, turli elementlar bilan doping qilingan UNTlar foydali xususiyatlarni namoyish qilishi va texnologiyaning yangi davrida yangi tadqiqorlarda qo‘llanishi mumkin [32; 13701-13705]. Grafen asosidagi materiallarda uglerod 4 valent elektroni bilan sp<sup>2</sup> bog‘lar hosil qilib, uchta qo‘shni uglerod bilan bog‘lanadi. An’anaviy yarimo‘tkazgichlarga o‘xshash tarzda, agar UNT V yoki III-guruh elementlari bilan aralashtirilgan bo‘lsa, *p*- yoki *n*-tipi yarimo‘tkazgich olinishi mumkin. An’anaviy yarimo‘tkazgichlarga yaqin bo‘lgani sababli, azot bilan doping qilingan UNTlar (N-UNT) tadqiqotchilarning diqqat markaziga tushgan. N-UNTlar bo‘yicha nashrlarning tez o‘sishi diagrammalarda ko‘rsatilgan, bu sohaning tadqiqotchilar uchun dolzarb va jozibador ekanligini ko‘rsatadi [29; 2879-2884]. Garchi azot 5 ta valent elektroniga ega bo‘lsa-da, u bor nitrid asosidagi materiallarda uch valentli elementlar kabi harakat qiladi, shuning uchun azotning UNTlarga aralashma sifatida ta’siri murakkab masala bo‘lib qolmoqda. Azotning UNTlarga ta’sirini ko‘rib chiqishning ikkita o‘ziga xos usuli mavjud: biri C atomlarini N atomlari bilan almashtirish, ikkinchisi esa UNT yuzasida radikal azot atomlarini qo‘shish yoki kimyoviy adsorbsiyasi ta’siridir. Rentgen fotoelektron spektroskopiyasi shuni ko‘rsatadiki, C atomlari o‘rniga N atomlari qo‘yilganda, u muvaffaqiyatli ravishda uchta qo‘shni uglerod bilan uchta (N≡C) bog‘ yaratadi [33; 214-217]. N atomlari C atomlariga nisbatan ortiqcha elektronga ega bo‘lganligi sababli, UNTlarda C atomlarining N atomlari bilan almashtirilishi elektronlarga boy struktura hosil qiladi. Shunga asoslanib, bu vaziyatda Fermi darajasining

o'tkazuvchanlik zonasiga siljishini kutishimiz mumkin. Villalpando va uning hamkasblari azotli doplashning UNTlarga ta'siri UNTlarning o'tkazuvchanligini oshirishini aniqladilar [34; 345-352]. Skanerlovchi tunnel spektroskopiyasidan foydalangan holda, Czerw va uning hamkasblari N-UNTlarda donor darajalari mavjudligini ko'rsatdi [35; 457-460]. Umuman olganda, N-UNTlarning elektron xususiyatlari azot atomlarining joylashgan joylariga bog'liq. Yu va uning hamkasblari BQUNTlarning elektron xususiyatlariga ikki N atomining ta'sirini ko'rib chiqdilar. Ularning ko'rsatganidek, N-UNTlarning donor-induksion darajalari N atomlarining joylashuviga bog'liq [36; 165702-165709]. N-UNTlar texnologiya va sanoatda ko'plab qo'llanmalarga ega. N-UNTlarning eng keng tarqalgan qo'llanilishlaridan biri ularning metall nanopartikullarini jalb qilish qobiliyatidir. N-UNTlarning yana bir muhim qo'llanilishi ularning kimyoviy sezgirlik qobiliyatidir. Gaz molekulasi N-UNT tomonidan adsorbsiyalanganida, uning elektron xususiyatlari sezilarli darajada o'zgaradi. N-UNTlarning kislorodli qaytarilish reaksiyalaridagi yuqori qobiliyati tufayli, tadqiqotchilar yaqinda N-UNTlardan litiy ion batareyasi sanoatida foydalanish bo'yicha yangi g'oyani ilgari surdilar [37; 2105-2110]. Tajribalar bilan bir qatorda N-UNTlarning elektron xususiyatlarini o'rganish uchun ko'plab nazariy tadqiqotlar ham o'tkazilgan [38; 361-365]. So'nggi tadqiqotlar shuni ko'rsatdiki, agar azot konsentratsiyasi 5% dan kam bo'lsa, UNTlarning mexanik xususiyatlariga ta'sir qilmaydi, ammo strukturaning elektr o'tkazuvchanligini o'zgartirishi mumkin [39; 18500-18510].

Bor bilan funkcionallashtirilgan UNTlar xiralligidan qat'iy nazar *p*-turtdagi xususiyatlarni namoyish etadi. Ushbu xususiyati tufayli ushbu strukturalar (UNT) lar elektronika va sensor kabi sohalarda qo'llanilish imkoniyatlarini taqdim etadi [40; 30-45]. Shuning uchun yuqori adsorbsiya/doping bilan bir xil elektr-mexanik xususiyatlarga ega UNTlarni ishlab chiqarish maqsadga muvofiqdir [41; 419-501]. UNTlarni maxsus xususiyatlar bilan sintez qilish uchun kimyoviy funkcionallashtirish eng mos usul hisoblanadi. Bu usul  $sp^2$  uglerod panjarasini geteroatomlarni (doping) kiritish yoki ma'lum funktsional guruhlar yoki hatto boshqa molekular bilan kovalent bog'lanish orqali o'zgartirishni o'z ichiga oladi

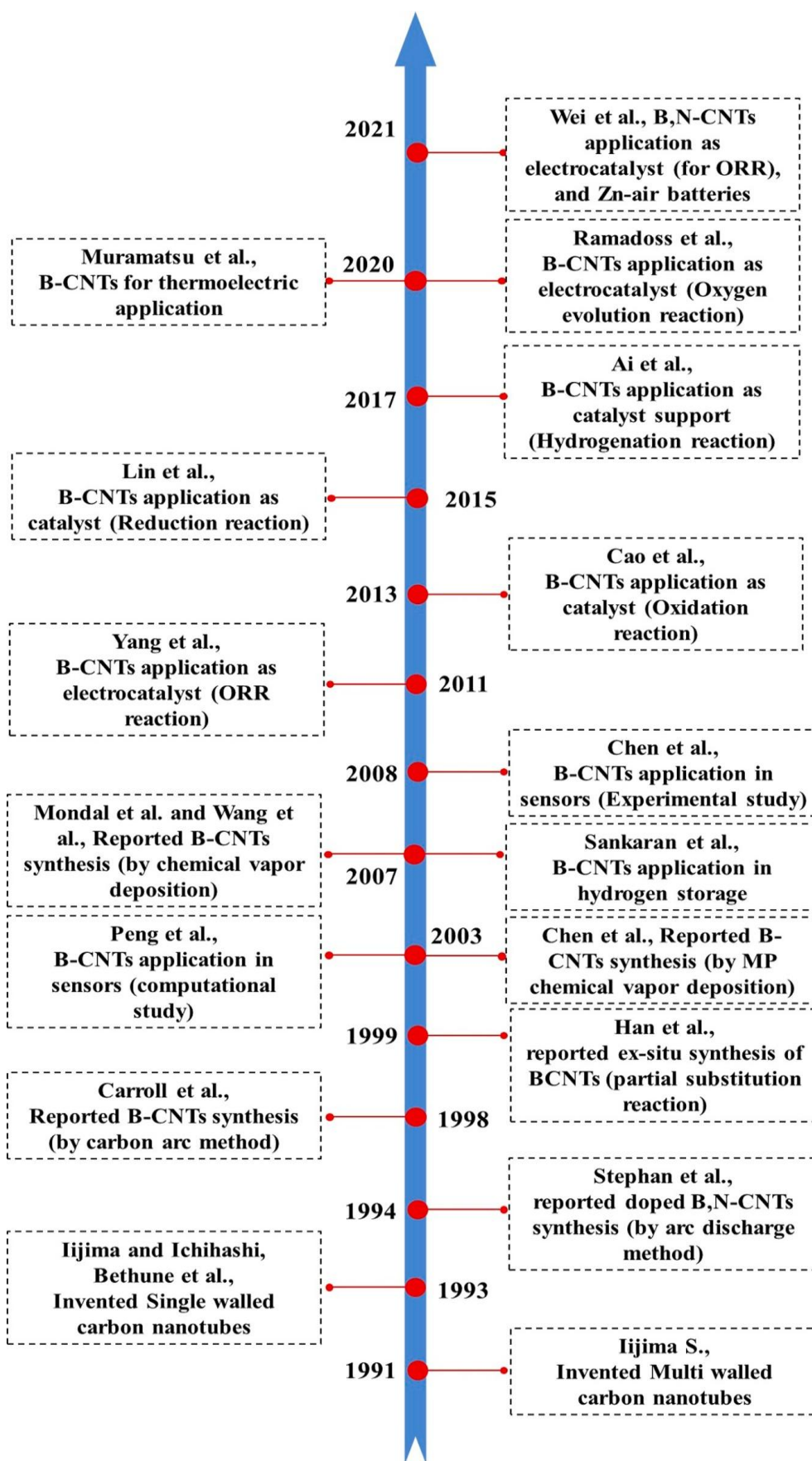
[42; 1935-1938]. Ushbu usul UNTlar kimyosini sozlash imkoniyatini taqdim etadi va ushbu materialni yangi xususiyatlar bilan ta'minlash yoki uning ichki imkoniyatlarini talabga binoan o'zgartirish uchun kuchli vosita sifatida paydo bo'lmoqda [42; 1935-1938]. Geteroatomli doping/adsorbsiya qilish uchun nashr etilgan adabiyotlarda turli xil doping/adsorbsiya holatlari, masalan, litiy (Li), bor (B), azot (N), oltingugurt (S), fosfor (P), kaliy (K) va boshqa elementlar kiritilgan [43; 5002-5025].

Ko'plab parametrlar, jumladan, geteroatomlarni UNTlar tarmog'iga kiritish imkoniyati kabi omillarga asoslanib ushbu holatlar orasida bor (B) atomlari eng mos nomzodlardan biri ekanligi aniqlangan [44; 3546-3549]. Shuningdek, sintez qilingan mahsulotning xavfsizlik jihatlari va barqarorligi doping qilingan holatiga ta'sir qiladi. Bundan tashqari, UNTlarda *p*-tipi doping sifatida B atomlarining xususiyatlari va qo'llanilishi jihatidan keng o'rganilgan [45; 1628-1635]. Bunday materiallar bo'yicha tadqiqotlar kislorodni kamaytirish reaksiyasi, litiyni saqlashning yuqori ko'rsatkichlari, kimyoviy reaksiyalarda katalizator sifatida, vodorodni adsorbsiya qilish kabi ko'plab ajoyib qo'llanilishlarga olib kelgan [46; 531-566].

Elektron nuqtai nazaridan qaraganda, B va N atomlari bitta tanganing ikkita tomoni kabidir. B atomlari doping qilingan sof UNTlar yarimo'tkazgich nanotrubkalarini metall nanotrubkalarga aylantirish imkoniyatiga ega, bu esa Fermi darajasini valant zonasiga tushirish orqali amalga oshiriladi [47; 131616-13621]. Bu, shuningdek, UNTlarning kristalliligini va qattiqligini o'zgartiradi [48; 402-405]. B atomlari doping qilingan UNTlar devorlarida nuqsonlar sonini oshiradi, natijada inertlikni buzadi va reaktivlikni kuchaytiradi [49; 1528-1533].

Shuning uchun B-UNTlar kislorodni kamaytirish reaksiyalari, kataliz, maydon emission manbalari, gaz adsorbsiyasi, kompozitlar, shaffof o'tkazgich plyonkalar kabi turli sohalarda potensial foydalanishga ega bo'lishi mumkin [46; 531-566]. Ushbu B-UNTlar bor nitrid (BN) anod yordamida uglerod yoy usulida sintez qilingan. UNTlarga o'xshab, B-UNTlarni sintez qilish uchun barcha texnikalar, jumladan, yoy razryad usuli, lazer ablatsiyasi, almashtirish reaksiyalari va kimyoviy bug' cho'kish (CVD) o'rganilgan. Han va boshqalar B-UNTlarni muvaffaqiyatli sintez qilishdi, bunda UNTlarda C atomlari B atomlari bilan almashtirilgan [50;

323-332]. Bunda EELS spektri B va C atomlari orasidagi  $sp^2$  bog‘lanishni ko‘rsatdi va B/C nisbati 4.17 teng bo‘lgan va bundan CVD usuli eng moslashuvchan va tejamkor usul ekanligi qayd etilgan. Keyinchalik, Chen va boshqalar B-UNTLarni mikrotolqinli plazma CVD usuli yordamida trimetil boratni doping manbai sifatida ishlatib sintez qilishdi [51; 3085–3087]. 2007 yilda Wang va boshqalar va Mondal va boshqalar B-UNTLarni CVD usuli yordamida tayyorladilar. Wang va boshqalar B-UNTLarni elektron siklotron rezonans kimyoviy bug‘ cho‘ktirish (ECR-CVD) usuli bilan g‘ovakli kremniy substratida,  $CH_4$ ,  $B_2H_6$  va  $H_2$  gazlari va nanokatalizator sifatida  $Fe_3O_4$  yordamida sintez qildilar [52; 1500-1504]. 1.7-rasmda 1991 yilda UNTLardan boshlab B-UNTLarning hozirgi kungacha xronologik rivojlanishi tasvirlangan. B-UNTLar turli sohalarda qo‘llanilgan. Peng va boshqalar CO va suv molekulalarining mavjudligini aniqlash uchun mono doping qilingan UNT asosidagi sensor qurilmalarni hisoblash usulida tekshirdilar.



1.7-rasm. B-UNTLarning sintezi va potensial qo‘llanilish jadvali [54; 513–517].

CO adsorbsiyasi bo‘yicha hisoblangan ma'lumotlarga ko‘ra, B-

UNTLar uchun o'rtacha tarmoqli bo'shlig'i ( $E_g=0,44$  eV) UNTlarga qaraganda ( $E_g=0,56$  eV) pastroq chiqdi. Ushbu hisoblash usulida ishlab chiqilgan qurilma CO va UNTlarga bog'lana olmaydigan suv molekulalarining mavjudligini aniqlashi mumkin [53; 579-582].

Chen va boshqalar B-UNT bilan modifikatsiyalangan elektrodlar yordamida amperometrik glyukoza biosensorlarini ishlab chiqdilar. Bu glyukozani aniqlashda past sezgirlik chegarasi ( $3,6 \mu\text{m}$ ), yuqori sezgirlik ( $171,2\text{nA mM}^{-1}$ ) va qisqa javob vaqti (6 soniya ichida) kabi ajoyib xususiyatlarni ko'rsatdi [55; 23-42]. B-UNTlarning vodorodni adsorbsiyasi faoliyati ham o'rganildi. Maksimal vodorod saqlash sig'imi 80 bar va 300 Kda 2 wt% deb topildi [44; 3546-3549].

B atomlari dopingining elektron yetishmovchiligi tabiatini hisobga olgan holda Yang va boshqalar qiziqish bilan B-UNTlarni kislorodni kamaytirish reaksiyalari uchun elektrokatalizator sifatida sinab ko'rishdi. U kislorodni kamaytirish reaksiyalari uchun katalitik faollik, barqarorlik va metanolning ko'proq o'tishi va CO bilan zaharlanishga chidamlilik jihatidan yaxshi natijalarni ko'rsatdi [56; 763-7.] Ushbu dastlabki ishdan so'ng B-UNTLar bo'yicha turli tadqiqotlar o'tkazildi. Ularning bir nechtasi 1.7-rasmda keltirilgan. Cao va boshqalar, Lin va boshqalar va Ai va boshqalar B-UNTlarni oksidlanish reaksiyasida (elektrokatalizator sifatida), nitroarenlarning kamaytirish reaksiyalarida (katalizator sifatida) va dimetil oksalatning gidrogenizatsiyasida (katalizator tayanch sifatida) qo'llash haqida xabar berdilar [57; 7132-5, 58; 13086-13089]. Yaqinda Ramadoss va boshqalar kislorod ajralishi reaksiyasi uchun Ni/Ni<sub>3</sub>Fe kiritilgan B-UNT nanozanjirli ramkalarni xabar qildilar. Ni/Ni<sub>3</sub>Fe va B-UNTLar skeleti ion/elektron uzatish va kislorod pufakchalarini chiqarishni osonlashtiradi, bu esa kislorod ajralishi reaksiyasi faoliyatini yaxshilashga yordam beradi [58; 13086-13089]. CaO va boshqalar B-UNTlarni siklogeksanning oksidlanishi jarayonida katalizator sifatida qo'llashni birinchi bo'lib tilga oldilar. B atomlari juda kam miqdordagi (0,46 at%) bo'lgan B-UNTLar siklogeksan oksidlanishi uchun samarali bo'lmagan. Biroq, Ai va boshqalar B-UNT bilan qo'llab-quvvatlangan Cu katalizatori yordamida dimetil oksalatni etanolga gidrogenizatsiyasi selektivligini oshishini xabar qildilar [59; 227753- 227759]. Bu yuqori mis dispersiyasi, Cu turlarining UNT

qo'llab-quvvatlashi bilan o'zaro ta'sirining kuchayishi va mos keladigan sirt kislotaligi tufayli sodir bo'ladi. Yaqinda termoelektrik qo'llanilish uchun bor adsorbsiyalangan ikki qavatli uglerodli nanotrubka (B-IQUNT) taqdim etdilar. Tadqiqotning bir qismi sifatida tashqi nanotrubkalarni selektiv funksiyallashtirish amalga oshirildi. Bu B- IQUNTLarning elektr va issiqlik o'tkazuvchanligini yaxshilashga olib kelishi aniqlandi. Ushbu nashr etilgan adabiyotlarning barchasi B-UNTLar kelajakda yaxshiroq elektr va elektron xususiyatlarga ega bo'lishini ko'rsatadi [60; 8252-8261].

UNTLar ajoyib mexanik xususiyatlaridan tashqari, ularning foydali elektron xususiyatlari ham bor bo'lib, ular individual nanotrubkalarining xiralligi va diametriga bog'liq. Bir nechta tadqiqot guruhlarida ushbu xususiyatlardan foydalanib, nanotrubkalar asosida elektron qurilmalar, masalan, nanotransistorlar va mantiqiy zanjirlar yaratishgan. Ammo UNT asosidagi qurilmalarni yaratishda asosiy qiyinchilik shundaki, UNTLarning elektron xususiyatlarini oldindan nazorat qilgan holda ishlab chiqarish hozirgi kunga qadar qiyin bo'lib kelmoqda. Odatda, murakkab aralashmalar, masalan, yarimo'tkazgichli va metall UNTLar olinadi, shuning uchun har bir qurilmaning xususiyatlari individual nanotrubkaga xos bo'ladi va boshqa nanotrubkalar bilan takrorlash qiyin bo'ladi. Borning (B) ko'plab uglerod allotroplari strukturasi kiritilishi materialning elektron tuzilishini o'zgartiradi va *p*-tipi yarimo'tkazgichlar uchun xos xatti-harakatni ko'rsatadi. B atomlari bilan doping qilingan KQUNTLarning lokal holatlar zichligini (LDOS) o'lchash shuni ko'rsatdiki, almashtirilgan (doping) B atomlari materialning Fermi darajasi yaqinida akseptor holatlarini qo'shadi, shunda doping qilingan UNTLar ularning diametri yoki xiralligidan qat'iy nazar metall xususiyatlarga ega bo'ladi. Shuning uchun, foydalanilgan sintez usulidan qat'iy nazar, elektron nanoqurilmalar (masalan, nanotranzistorlar) yaratishda foydali bo'lgan *p*-tipi yarimo'tkazgichlarni olish mumkin.

B atomlari bilan doping qilingan nanotrubkalarining maydon emission xususiyatlariga oid nazariy hisob-kitoblar, barqaror maydon emissiyonli tekis ekranli displeylarda qo'llanilishi uchun yaxshilanishni ko'rsatdi. Bu yaxshilangan xatti-harakat UNTLarning uchlarida borning mavjudligi va UNTLarning uzunligining oshishi bilan izohlandi. Bundan tashqari, B

atomlari doping qilingan KQUNTLarning qarshiligi elektr o'tkazuvchanlik tadqiqotlari davomida harorat pasayishi bilan chiziqli ravishda kamaydi, bu metall xatti-harakatlarga xosdir. B atomlari doping qilingan grafit tolalari anod sifatida ishlatilganida yaxshilangan litiy batareyasi ko'rsatkichlari B atomlari doping qilingan KQUNTLardan foydalanish takliflariga olib keldi, chunki ular yaxshilangan elektr o'tkazuvchanlikka ega.

Sintez usullari UNTLardan borni UNTlari strukturasi qo'shish uchun moslashtirilgan yoki ishlab chiqilgan, shuningdek, UNTLarning samaradorligini va foizini yaxshilash uchun yuqori kristalli B atomlari doping qilingan. Redlich va uning hamkasblari avval muntazam KQUNTLarni o'stirish uchun ishlatilgan yoy razryadini modifikatsiya qilib, bor karbid nitrid (BCN) va B atomlari doping qilingan KQUNTLar ishlab chiqardi. Ushbu texnika yordamida olingan BCN nanotrubkalari muntazam KQUNTLarga qaraganda uzunroq bo'lib, 65 mikrometrgacha bo'lgan, bu boshqa mualliflarning bor nanotrubkalar uzunligiga katalitik ta'sir ko'rsatishi haqidagi kuzatishlarini qo'llab-quvvatlaydi. Mualliflar, shuningdek, UNT strukturasi joylashgan 1-5 % bor atomlarini o'z ichiga olgan UNTlarni xabar qildi. Modifikatsiyalangan yoy razryadi usuli bilan bir qatorda, lazer abligatsiya usuli ham yuqori kristalli KQUNTLar ishlab chiqaradi. Ammo lazer abligatsiyasi qo'llanganda UNTda borsiz KQUNTLar olingan. Buning o'rniga, bor nanotrubka uchidagi karbid zarrachalarida mavjud bo'lgan va nanotrubka o'sishida katalizator sifatida ishlagan.

B atomlari doping qilingan UNTLarning potensial qo'llanilishlari tufayli, natija mahsulotni va UNT strukturasi kiritilgan borning atom foizini yaxshilash muhim ahamiyatga ega. Shu bilan birga, modifikatsiyalangan yoy razryadi usuli yordamida turli xil prekursorlar ishlatilgan va ular borning UNT strukturasi qo'shilish darajasini, hamda *p*-tipi yarimo'tkazgichli materiallarni samarali yaratishni o'rganish uchun qo'llanilgan.

### **Dissertatsiya ishining maqsad va vazifalari bayoni**

Dunyoda bugungi kunda uglerodga asoslangan nanostrukturalar bir qancha sohalarda, jumladan, elektron transporti va nano o'lchamli elektronikada, sensorlar, adsorbsion materiallar kabi bir qancha sohalarda

qo'llanilib kelinmoqda. Ularning noyob fizikaviy, kimyoviy va biologik xossalari tufayli dunyo tadqiqotchilarini o'ziga jalb qilmoqda. Ushbu materiallar yordamida tayyorlanayotgan qurilmalar (xususan, mikrosxemalar) o'lchamlarini kremniyli qurilmalarga nisbatan bir necha barobar kichraytirishga imkon beradi. So'nggi yillarda ushbu uglerodli materiallar orasida mexanik, elektr va issiqlik o'tkazuvchanligi, shuningdek, past og'irlik va kimyoviy barqarorligi tufayli uglerodli nanotrubka (UNT) lar nanoelektronikaning asosiy materiallaridan biriga aylanmoqda.

Ushbu materiallarning xususiyatlarini nazorat qilishning eng oddiy usullaridan biri UNTlarga geteroatomlarni qo'shish (adsorbsiya) yoki almashtirish (doping) orqali o'zgartirishdir. Xususan, bor (B), azot (N) kabi elementlarni qo'shish orqali yuqorida keltirilgan mexanik va elektron xususiyatlarini o'zgartirish mumkin.

Yuqoridagi ma'lumotlardan kelib chiqib dissertatsiya ishining maqsadi va vazifalari belgilandi.

**Tadqiqotning maqsadi** Molekulyar Dinamika usulidan foydalangan holda, ikki qavatli uglerodli nanotrubkalarda bor va azot atomlarining adsorbsiya, inkapsulyatsiya va uglerod atomlarining o'rnini bor va azot atomlari egallashi (doping) jarayonlarini o'rganishdan iborat.

**Tadqiqotning vazifalari:**

Ikki qavatli uglerodli nanotrubka sirtida azot atomlarining adsorbsiyasi hamda azot atomlarining nanotrubka devorlari orasida inkapsulyatsiya jarayonini energiyaga bog'liqligini aniqlash;

Past (300 k) va yuqori (600, 900K) haroratlarda azot atomlarining ikki qavatli uglerodli nanotrubkalarda adsorbsiyasi va uning nanotrubkaning qismaniy zaryadiga ta'sirini aniqlash;

Bor atomlarining ikki qavatli uglerodli nanotrubka sirtiga tushishi jarayonida adsorbsiya, inkapsulyatsiya va uglerod atomlarini o'rnini egallash (doping) jarayonlarini haroratga bog'liqligini aniqlash;

Ikki qavatli uglerodli nanotrubkalar sirtida bor atomlarining adsorbsiya va doping xolatlarida B-C bog' uzunliklarining o'zgarishi, undan tashqari bor atomlari konsentratsiyasining Ikki qavatli uglerodli nanotrubkalardagi qismaniy zaryadlariga ta'sirini aniqlash.

## II-BOB. MODELLASHTIRISH USULLARI VA TAFSILOTLARI

### 2.1-§. Modellashtirish usullari.

Hisoblash modellashtirish usullari - bu matematika, fizika va informatikadan foydalangan holda murakkab tizimlarni simulyatsiya qilish va o'rganish uchun kompyuterlardan foydalanish. Hisoblash modeli o'rganilayotgan tizimni tavsiflovchi ko'plab o'zgaruvchilarni o'z ichiga oladi. Simulyatsiya o'zgaruvchilarni yolg'iz yoki kombinatsiyalangan holda sozlash va natijalarni kuzatish orqali amalga oshiriladi. Kompyuter modellashtirish (kompyuter simulyatsiyasi) olimlarga kompyuter yordamida minglab simulyatsiya qilingan tajribalar o'tkazish imkonini beradi. Minglab kompyuter tajribalari o'rganilayotgan muammoni hal qilish ehtimoli yuqori bo'lgan bir nechta laboratoriya tajribalarini aniqlaydi.

Kompyuter modellashtirish - bu haqiqiy tizimning xatti-harakati yoki natijalarini bashorat qilish uchun mo'ljallangan kompyuterda bajariladigan matematik modellashtirish jarayoni. Ba'zi matematik modellarning ishonchliligini ularning natijalarini ular bashorat qilishni maqsad qilgan real natijalar bilan solishtirish orqali aniqlash mumkin. Kompyuter simulyatsiyalari fizika (hisoblash fizikasi), astrofizika, iqlimshunoslik, kimyo, biologiya va ishlab chiqarishdagi ko'plab tabiiy tizimlarni, shuningdek, iqtisodiyot, psixologiya, ijtimoiy fanlar, sog'liqni saqlash va muhandislik sohasidagi inson tizimlarini matematik modellashtirish uchun foydali vositaga aylandi. Tizimni simulyatsiya qilish tizim modelining ishlashi sifatida ifodalanadi. Undan yangi texnologiyalarni o'rganish va yangi tushunchalarga ega bo'lish hamda analitik yechimlar uchun juda murakkab tizimlar unumdorligini baholash uchun foydalanish mumkin [61; 144-150].

**Monte Karlo (MK) usuli.** Ushbu usul katta o'lchamdagi sistemalar uchun masalalarni yechishda KM bo'lmagan molekulyar simulyatsiya usullaridan biri bo'lib, statistik fizika va kimyoda keng qo'llaniladi [62; 386-392]. Bu usul zarrachalarning (molekulalar yoki atomlarning) ehtimoliy harakatiga asoslangan. MK statistik mexanikada tizimning statistik va termodinamik ma'lumotlarini olish ehtimollik taqsimoti tamoyilidan foydalanadi. MK usullari asosan uchta muammo sinfida qo'llaniladi: optimallashtirish, raqamli integratsiya va ehtimollik taqsimotidan chizmalarni yaratish. Fizika bilan bog'liq masalalarda MK

usullari suyuqliklar, tartibsiz materiallar, kuchli bog‘langan qattiq moddalar va uyali tuzilmalar kabi ko‘plab erkinlik darajasiga ega tizimlarni (kosmik, neft qidiruvi, samolyot dizayni va boshqalar) modellashtirish uchun foydalidir. Bu usul asosan, ehtimollik talqiniga ega bo‘lgan har qanday muammoni hal qilish uchun ishlatilishi mumkin.

Bu usulning asosiy kamchiliklaridan biri shuki, u faqat sistemaga tegishli o‘rtacha statistik qiymatlarni hisoblaydi va tizimning dinamik harakatlarini tasvirlay olmaydi. Garchi MK usulidan kelib chiqqan holda kvant Monte Karlo va kinetik Monte Karlo usullari ishlab chiqilgan bo‘lsa ham, yuqoridagi kamchiliklari tufayli molekulyar dinamika (MD) usuli kabi ommaviylasha olmadi [63; 1087–1092].

Monte-Karlo usullari, takroriy tasodifiy namunalar olish orqali sonli natijalarga erishishga asoslangan keng sinfdagi hisoblash algoritmlaridir. Ushbu uslubning asosiy kontseptsiyasi, printsiplial jihatdan deterministik bo‘lishi mumkin bo‘lgan muammolarni hal qilishda tasodifiylikdan foydalanishga asoslanadi. Ushbu uslubga nom Monte-Karlo kazinoidan olingan bo‘lib, uning asosiy ishlab chiquvchisi, fizik Stanislav Ulam, o‘z ammasining qimor o‘ynash odatlari bilan ilhomlangan.

Monte-Karlo usullari asosan uchta asosiy muammo toifasida qo‘llaniladi: optimallashtirish, sonli integratsiya va ehtimollik taqsimotidan namuna olish. Ushbu uslublar, shuningdek, kiritilgan parametrlar noaniqligi yuqori bo‘lgan hodisalarni modellashtirishda, masalan, atom elektr stansiyasidagi nosozlik xavfini hisoblashda ham foydalaniladi. Monte-Karlo usullari ko‘pincha kompyuter simulyatsiyalari yordamida amalga oshiriladi va aks holda matematik tahlil qilish uchun murakkab yoki yechimi mavjud bo‘lmagan muammolarga taxminiy echimlarni taqdim etishi mumkin.

Monte-Karlo usullari ilm-fan, muhandislik va matematikaning turli sohalarida keng qo‘llaniladi, masalan, fizika, kimyo, biologiya, statistika, sun‘iy intellekt, moliya va kriptografiya kabi yo‘nalishlarda. Ular shuningdek, sotsiologiya, psixologiya va siyosatshunoslik kabi ijtimoiy fanlarda ham qo‘llanilgan. Monte-Karlo usullari 20-asrning eng muhim va ta‘sirchan g‘oyalaridan biri sifatida tan olingan bo‘lib, ko‘plab ilmiy va texnologik yutuqlarga imkon yaratgan. Monte-Karlo usullarining ba’zi

cheklovlari va qiyinchiliklari ham mavjud, masalan, aniqlik va hisoblash xarajatlari o'rtasidagi muvozanat, o'lchamlar muammosi (dimensionality curse), tasodifiy sonlar generatorlarining ishonchligi va natijalarni tasdiqlash va tasdiqlash masalalari.

**Zichlik funksional nazariyasi** (Density functional theory - DFT). Elektron tuzilishi hisoblari yuqori aniqlikdagi modellashtirish sxemasida juda muhimdir: ular materiallarning fizik-kimyoviy xususiyatlarini aniq aniqlash imkonini beradi, shuningdek, molekulyar dinamika va Monte-Karlo kabi usullar yordamida keng ko'lamli modellashtirish uchun potentsial parametrlarni tanlashga yordam beradi. Qattiq jismning ko'plab xususiyatlari uning elektronlarining xatti-harakatiga bog'liq va ularni modellashtirish yoki simulyatsiya qilish uchun elektron tuzilishini hisoblashning aniq usuli kerak bo'ladi. DFT usulida yuqoridagilar hisobga olinadi va hech qanday empirik parametrlar ishlatilmaydi: tizimga kiritilgan atomlarning faqat tartib raqamlari va boshlang'ich strukturaviy ma'lumotlari beriladi [64; 2538-2543]. O'zaro ta'sir qiluvchi elektronlarning murakkab poliatomik muammosi har bir elektron boshqalarining potentsial maydonida harakatlanayotgan deb hisoblanadigan ekvivalent bitta elektron muammosiga almashtiriladi. DFT kristall panjarasi tuzilishi, zaryad zichligi, magnitizm, fonon spektrlari va boshqalar kabi turli qattiq jismlarning struktura yoki dinamik xususiyatlarini o'rganishda keng qo'llaniladi. Ushbu usulning ahamiyatini 1998 yilda ushbu sohaning asoschilaridan biri Valter Kohnning Nobel mukofoti bilan taqdirlanganidan baholash mumkin. Umuman olganda, DFT usuli an'anaviy ab initio usuli kabi aniq, lekin uning afzalliklaridan biri shundaki, DFT ab initio usuliga qaraganda kattaroq tizimlarda qo'llanilishi mumkin.

DFT - bu kvant mexanikasiga asoslangan hisoblash modeli bo'lib, fizika, kimyo va materialshunoslikda ko'pmarta zarrachali tizimlarning, ayniqsa, atomlar, molekulalar va kondensatsiyalangan fazalarning elektron tuzilishini (yoki yadro tuzilishini) o'rganishda qo'llaniladi. Ushbu nazariya yordamida ko'p elektronli tizimning xususiyatlari funksional yordamida aniqlanishi mumkin, ya'ni boshqa bir funksiyaning funksiyalari. DFT holatida bu funksionalar elektron zichligiga bog'liq bo'lgan funksiyalardir.

DFT kondensatsiyalangan materiya fizikasi, hisoblash fizikasi va hisoblash kimyosida mavjud bo'lgan eng mashhur va ko'p qirrali usullardan biridir.

DFT 1970-yillardan beri qattiq jism fizikasi bo'yicha hisob-kitoblar uchun juda ommabop bo'lib kelmoqda. Biroq, DFT 1990-yillargacha kvant kimyosida hisob-kitoblar uchun yetarlicha aniq deb hisoblanmagan, chunki nazariyada qo'llaniladigan yaqinlashishlar almashinish va korrelyatsiya o'zaro ta'sirlarini yaxshiroq modellashtirish uchun sezilarli darajada takomillashtirilgan. Hisoblash xarajatlari an'anaviy usullar, masalan, faqat almashinish Hartree-Fock nazariyasi va uning elektron korrelyatsiyani o'z ichiga olgan avlodlari bilan taqqoslaganda nisbatan pastdir. Shundan beri, DFT yadro spektroskopiyasi, masalan, Mössbauer spektroskopiyasi yoki buzilgan burchak korrelyatsiyasi kabi usullar uchun kristallarda o'ziga xos elektr maydoni gradientlarining kelib chiqishini tushunish uchun muhim vositaga aylandi.

So'nggi yaxshilanishlarga qaramay, zichlik funksional nazariyasidan foydalanishda hali ham ba'zi qiyinchiliklar mavjud: molekulalararo o'zaro ta'sirlarni (kimyoviy reaksiyalarni tushunish uchun juda muhim bo'lgan) to'g'ri tavsiflash, ayniqsa van der Waals kuchlari (dispersiya); zaryad transfer eksitatsiyalari; o'tish holatlari, global potensial energiya sirtlari, dopant o'zaro ta'sirlari va ba'zi kuchli korrelyatsiyalangan tizimlar; va yarimo'tkazgichlardagi tasma oralig'i va ferromagnetizmni hisoblashda. Dispersiyani to'liq ishlatmaslik DFTning aniqligiga salbiy ta'sir ko'rsatishi mumkin (hech bo'lmaganda, yolg'iz va tuzatilmagan holda ishlatilganda), dispersiya bilan boshqariladigan tizimlarni (masalan, o'zaro ta'sir qiluvchi qimmatbaho gaz atomlari) yoki boshqa ta'sirlar bilan sezilarli darajada raqobatlashadigan tizimlarni (masalan, biomolekulalardagi) ishlov berishda. Ushbu muammoni bartaraf etish uchun yangi DFT usullarini ishlab chiqish, funksionalni o'zgartirish yoki qo'shimcha atamalarni kiritish orqali dolzarb tadqiqot mavzusiga aylandi. Klassik zichlik funksional nazariyasi o'ziga xos klassik suyuqliklarning xususiyatlarini hisoblash uchun shunga o'xshash formalizmni qo'llaydi.

Yuqorida aytib o'tilganidek, KM (kvant mexanikasi) bilan bog'liq usullar kichik va oddiy tizimlar uchun juda yaxshi ishlaydi. Biroq, haqiqiy hayotda yoki sanoatda o'rganiladigan tizimlar odatda murakkab va ko'p

sonli atomlar va elektronlarni o'z ichiga oladi. Bundan tashqari, metall materiallar, yopishqoq eritmalar, qattiq aralashmalar va nanomateriallardan iborat tizimlar uchun faqat izolyatsiyalangan molekulalar va molekulalar orasidagi o'zaro ta'sirlar emas, balki dinamik xatti-harakatlar va termodinamik xususiyatlarni ham o'rganish kerak. Bunday murakkab tizimlarni KM hisob-kitoblari orqali o'rganish deyarli imkonsiz. Shuning uchun katta va murakkab tizimlarga oid muammolarni hal qilish uchun ko'plab boshqa kvant mexanikasiga asoslanmagan usullar ishlab chiqilgan.

**Molekulyar mexanika** (MM) molekulaning (molekulyar tizim) potensial energiyasini minimal energiya bilan molekulaning atom fazoviy joylashuvidan foydalangan holda modellashtiradi [65; 3281-3292]. MMda molekulaning har bir atomi butun molekulani ifodalash uchun "buloqlar" orqali qo'shiladigan yagona zarracha sifatida qaraladi (klassik mexanika).

MM molekulyar tizimlarni modellashtirish uchun klassik mexanikadan foydalanadi. Born-Oppengeymer yaqinlashuvi haqiqiy deb hisoblanadi va barcha tizimlarning potensial energiyasi kuch maydonlari yordamida yadro koordinatalarining funksiyasi sifatida hisoblanadi. MM o'lchami va murakkabligi bo'yicha kichikdan kattagacha biologik tizimlar yoki minglab va millionlab atomlarga ega bo'lgan moddiy birikmalarni o'rganish uchun ishlatilishi mumkin.

Butun atomistik MM usullari quyidagi xususiyatlarga ega:

Har bir atom bitta zarrachaga taqlid qilinadi

Har bir zarrachaga radius (odatda van-der-Vaals radiusi), qutblanish qobiliyati va doimiy aniq zaryad (odatda kvant hisob-kitoblari va/yoki tajriba natijasida olingan) beriladi.

Bog'langan o'zaro ta'sirlar muvozanat masofasi eksperimental yoki hisoblangan bog'lanish uzunligiga teng bo'lgan buloqlar sifatida ko'rib chiqiladi.

Ushbu mavzu bo'yicha variantlar mavjud. Misol uchun, ko'plab simulyatsiyalar tarixan birlashgan atomli tasvirdan foydalangan, unda har bir terminal metil guruhi yoki oraliq metilen birligi bitta zarracha deb hisoblangan va katta protein tizimlari odatda har bir aminokislota uchun ikkitadan to'rtta zarrachani tayinlaydigan boncuk modeli yordamida simulyatsiya qilingan.

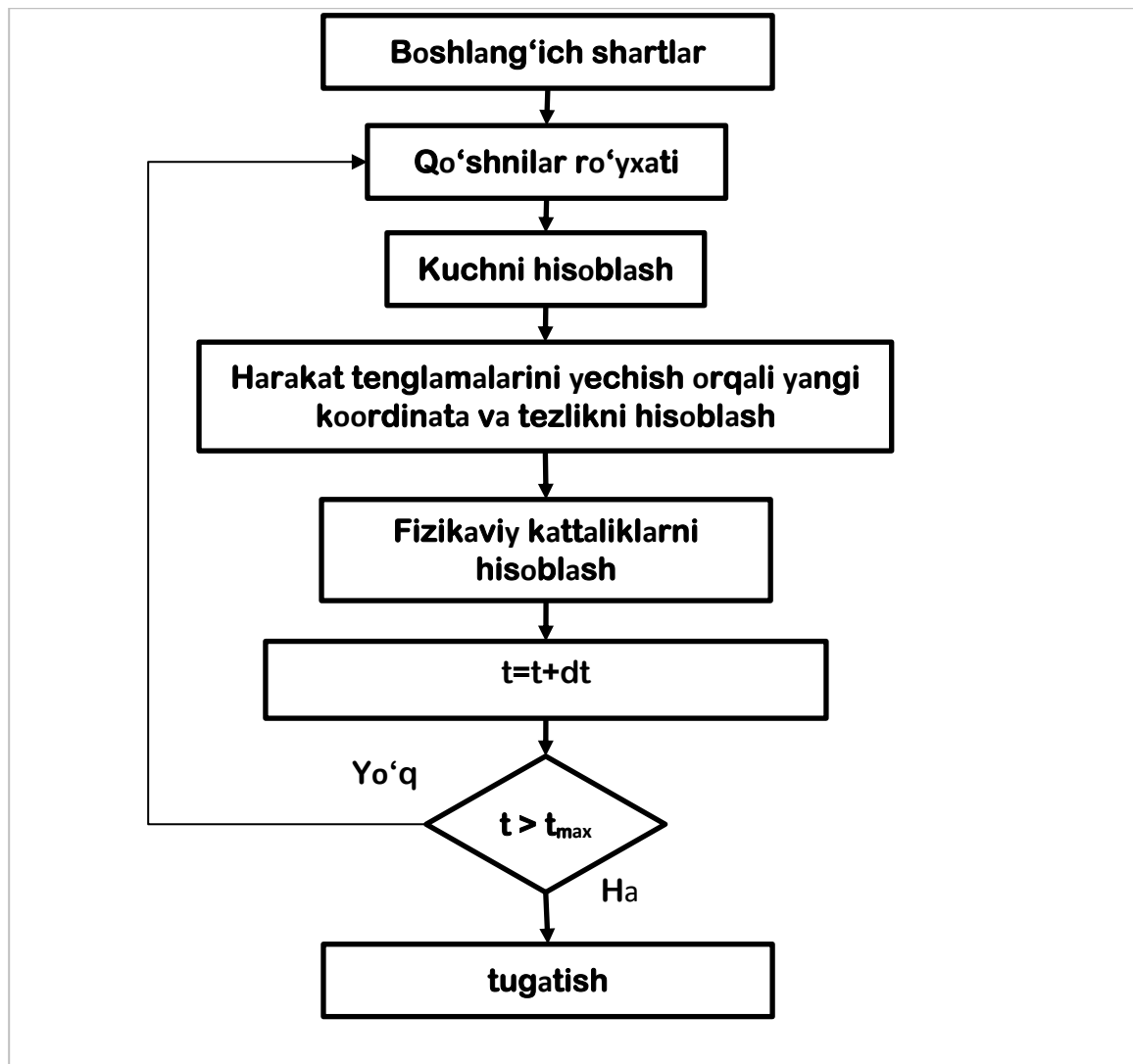
Bu usulning afzal tomoni shundaki, kvant mexanikasi usullari bilan solishtirganda hisoblash jihatidan ancha tejamkor hisoblanadi.

### **2.2-§. Molekulyar dinamika (MD) usuli.**

Bu usulda asosan, ko'p atomli sistemlarning transport va muvozanat xossalari tekshiriladi. MD yondashuvning asosiy prinsiplari nisbatan sodda bo'lib, qo'llaniladigan potensial ta'siridagi sistemaning harakati Nyuton tenglamalarini yechish orqali baholanadi [66; 342-349]. Shuning uchun bu usul har doim atomlarning koordinatasi va impulsi haqida dastlabki ma'lumotlarni ta'lab qilib bu qiymatlarning keyingi holati haqida to'liq ma'lumot beradi. Kvant effektlarni faqat ma'lum sharoitlarda inobatga olish kerakligini hisobga olsak, bu yondashuv ko'plab masalalar uchun eng samarali usul hisoblanadi. Misol uchun, geliy ( $\text{He}_2$ ) yoki azot ( $\text{N}_2$ ) molekula lariga o'xshash yengil zarralarning ilgarilanma va aylanma harakatini yoki biror chastotali diapazondagi tebranish bilan bog'liq jarayonni kuzatayotgan bo'lsak, MD eng yaxshi yordamchi bo'la oladi. MD da barcha zarrachalarning joylashuvi va impulsini bilgan holda tizimning makroskopik miqdorlarini statistik mexanika orqali hisoblash mumkin. Bu esa simulyatsiya natijalari va haqiqiy tajribalar o'rtasidagi tafovutni yo'qotishga xizmat qiladi. MD asosan, 8-rasmdagi soddalashtirilgan algoritmi asosida ishlaydi.

MD simulyatsiyalari murakkab sistemalarning muvozanat va dinamik xususiyatlarini baholash uchun ishlatiladi. Bu xususiyatlarni analitik ravishda tajribaga o'xshash tarzda baholab bo'lmaydi. Shuning uchun MD voqelikni atomar darajada tadqiq etish va tushinish imkonini beradi. MD texnikasini tushunish va qo'llash uchun statistik mexanika, termodinamik ansambllar, vaqt-korrelyatsiya funksiyalari va asosiy simulyatsiya protokollari haqidagi bilimlar muhim ahamiyatga ega.

Klassik MD modellashtirish tadqiqotlarida ishning maqsadidan kelib chiqqan holda yo reaktiv yoki reaktiv bo'lmagan potentsiallaridan foydalaniladi. Reaktiv potentsiallar yordamida, ya'ni, reaktiv MD modellashtirishlarda fizik jarayonlardan tashqari kimyoviy jarayonlar ham, ya'ni kimyoviy bog'larning hosil bo'lish va uzilishini modellashtirilishi mumkin.



8-rasm. Molekulyar dinamikaning asosiy algoritmi.

### 2.3-§. Termodinamik ansambllar

Statistik mexanikada (termodinamik) ansambl mikroskopik holatlar (mikroholat) yig'indisi bo'lib, ularning barchasi bir xil makroskopik holatni (makroholat) amalga oshiradi.

Molekulyar dinamika bilan taqlid qilingan tabiiy ansambl mikrokanonik termodinamik ansambl yoki *NVE* ansamblidir. Bunda qutidagi (box) zarrachalar soni ( $N$ ), tizim atomlarini o'z ichiga olgan qutining hajmi ( $V$ ) va umumiy tizim energiyasi ( $E$ ) doimiy bo'lib qoladi. *NVE* ansamblida tizim atrof-muhit bilan issiqlik va materiya almashmaydi, ya'ni tizim izolyatsiya qilingan. Shuning uchun bu ansambl taqlid qilish uchun mos keladi. Biroq, bu tizimning harorati yoki bosimini boshqarishga imkon bermaydi.

Shu sababli, muqobil ansambllarni simulyatsiya qilish uchun

texnikalar ishlab chiqilgan. Eng ko‘p ishlatiladigan ikkita ansambl izotermik  $NVT$  ansambl va izotermik-izobarik  $NPT$  ansambl bo‘lib, bu yerda  $T$  va  $P$  mos ravishda tizim harorati va bosimini ifodalaydi.  $NVT$  ansamblida tizim quyida tushuntirilganidek, tashqi issiqlik hammomi bilan (sun‘iy ravishda) aloqada bo‘ladi.  $NPT$  ansamblida maqsadli bosimni saqlab turish uchun simulyatsiya qutisi qo‘shimcha ravishda qisqartirilishi yoki kattalashtirilishi mumkin.

### **Berendsen termostati**

**Haroratni nazorat qilish.** Tizimning harorati harorat bilan bog‘liq kabi erkinlik darajasi uchun o‘rtacha kinetik energiya

$$\langle K \rangle = \left\langle \frac{mv_{i,a}^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (2.1)$$

O‘rtacha kinetik energiyadan foydalanib,  $T(t)$  oniy haroratni chekli o‘lchamli tizim uchun quyidagicha aniqlash mumkin:

$$T(t) = \frac{1}{k_B N_f} \sum_{i,a} m v_{i,a}^2 \quad (2.2)$$

Bu yerda  $N_f$  - erkinlik darajalari soni.  $NVT$  ansamblida  $T(t)$  o‘zgaruvchan bo‘lsa, o‘rtacha  $T$  doimiydir.

Tizim qanchalik kichik bo‘lsa, tebranishlar, shu jumladan o‘rtacha tizim haroratidagi tebranishlar shunchalik katta bo‘ladi. Berendsen termostati [67; 3684-3690] tizim atomlarining tezligini o‘zgartirish orqali tizim haroratini boshqarish uchun ishlatiladi. Shunday qilib, tizim tashqi termal muhit bilan zaif bog‘langan. Berendsen termostatini amalga oshirish juda oddiy. Haroratni barqaror ushlab turish uchun energiya chiqariladi yoki tizimga qo‘shiladi. Bunga atom tezligini masshtab koeffitsienti  $\lambda$  bilan ko‘paytirish orqali erishiladi. Shunday qilib, joriy tezliklardan yangi tezliklar  $v'_i = \lambda v_i$  kabi topiladi, bundan  $\lambda$  quyidagicha aniqlanadi:

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left( \frac{T_{bath}}{T(t)} - 1 \right)} \quad (2.3)$$

bu yerda  $\tau$  - ulash parametri, uning kattaligi vanna va tizimning bir-biriga qanchalik mahkam bog‘langanligini aniqlaydi,  $\Delta t$  - vaqt qadami va  $T_{bat}$  - vannaning harorati.  $\Delta t/\tau$  uchun odatiy qiymat 0,1 [67; 3684-3690].

Umuman olganda,  $NVT$  ansambl  $N$ -sistemaning atomlar soni,  $V$ -sistema hajmi va  $T$ -sistema harorati o‘zgarmas saqlanadigan

(NVT=const) ansambl hisoblanadi.

**Bosimni nazorat qilish.** Barostat algoritmini qo‘llash orqali tizimdagi bosimni nazorat qilish mumkin. Eng mashhur misollardan biri Berendsen va uning hamkasblari tomonidan taklif qilingan [67; 3684-3690]. Ushbu usulda tizim haroratli hammomga o‘xshash “bosimli hammom” (yoki piston) bilan birlashtiriladi. Bosim (o‘rtacha) faqat hajmni  $\lambda$  koeffitsientiga ko‘paytirish orqali doimiy qiymatda saqlanadi, bu atom koordinatalarini  $\lambda^{1/3}$  koeffitsiyentga o‘lchashga teng.

$$\lambda = \sqrt{\mathbf{1} - \kappa \frac{\Delta t}{\tau_p} (P(t) - P_{bath})} \quad (2.4)$$

bu yerda  $P_{bath}$  - vannaning bosimi,  $\kappa$ -eksperimental izotermik siqilish bo‘lib, bu hajm bilan bog‘liq:

$$K = \frac{1}{k_B T} \frac{\langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2}{\langle v^2 \rangle} \quad (2.5)$$

Bu sxemada atomlarning yangi o‘rinlarini  $\mathbf{r}'_i = \lambda^{1/3} \mathbf{r}_i$  shaklida topish mumkin. Bir lahzali bosimni quyidagicha hisoblash mumkin.

$$P(t) = \frac{1}{V(t)} (Nk_B T(t) + \frac{1}{D} \langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i(t) \cdot \mathbf{F}(i) \rangle) \quad (2.6)$$

bu yerda  $D$  - tizimning o‘lchamliligi

Shu bilan bir qatorda, stoxastik ulanish usullari (masalan, Anderson [66; ] va Nose Hoover usullari) tizim harorati va bosimini nazorat qilish uchun keng tarqalgan usullardir. Umuman olganda,  $NpT$  ansambli  $N$ -sistemaning atomlar soni,  $p$ -sistema bosimi va  $T$ -sistema harorati o‘zgarmas saqlanadigan ( $NpT=const$ ) ansambl hisoblanadi.

#### 2.4-§. O‘zaro ta‘sir potentsiallari. ReaxFF potentsiali.

Atomlararo potentsiallar - bu fazoda berilgan pozitsiyalarga ega bo‘lgan atomlar tizimining potentsial energiyasini hisoblash uchun matematik funksiyalar hisoblanadi [68; 3263-3272]. Atomlararo potentsiallar materiallar xususiyatlarini tushuntirish va bashorat qilish uchun hisoblash kimyosi, hisoblash fizikasi va hisoblash materialshunosligida MM va molekulyar dinamikani simulyatsiya qilishning fizik asosi sifatida keng qo‘llaniladi. Atomlararo potentsiallar bilan o‘rganiladigan miqdoriy xossalar va sifat

hodisalariga misol sifatida panjara parametrlari, sirt energiyalari, fazalararo energiyalar, adsorbsiya, kogeziya, issiqlik kengayishi, elastik va plastik materialning harakati, shuningdek kimyoviy reaksiyalar kiradi. Atomlararo potentsiallarni bir vaqtning o'zida bir, ikki, uch va hokazo atomlarning holatiga bog'liq bo'lgan funksional atamalarning ketma-ket kengayishi sifatida yozish mumkin. Keyin tizimning umumiy  $V$  potentsiali shaklida yozilishi mumkin.

$$V = \sum_{i=1}^N V_1(r_i) + \sum_{i,j=1}^N V_2(r_i, r_j) + \sum_{i,j,k=1}^N V_3(r_i, r_j, r_k) + \dots$$

(2.7)

Bu yerda  $V_1$ ,  $V_2$  va  $V_3$  – mos ravishda 1,2 va 3 tanali atama (body term),  $N$  - tizimdagi atomlar soni,  $r_i$  atomning joylashuvi  $i$ , va hokazo,  $j$  va  $k$  - atom pozitsiyalari bo'yicha aylanma ko'rsatkichlar.

Bu funksiya zarrachalarning koordinatalariga bog'liq bo'lib, uning koeffitsiyentlari eksperimental ma'lumotlardan yoki KM hisob kitoblaridan olinadi. Potensial MM, Monte Karlo shuningdek molekulyar dinamika usullari uchun asosiy poydevor bo'lib hizmat qiladi. Umuman olganda sistemaning to'liq potentsial energiyasini bog'langan va bog'lanmagan qismlar energiyasi sifatida qarash mumkin. Bog'langan qismlar potentsiali bog'lanishning cho'zilishi, egilishi, buralishini hisobga olsa, bog'lanmagan qism potentsiali van der Vaals va elektrostatik o'zaro ta'sirlarni hisobga oladi. Potentsialning qo'llanish sistemasiga qarab uning ichki strukturasi va funksiyasining ko'rinishi turlicha bo'lishi mumkin. Mavjud klassik potentsiallarga AMBER (Assisted Model Building and Energy Refinement), CHARMM (Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics), COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies), CVFF (Consistent Valence Force Field), OPLS (Optimized Potential for Liquid Simulations), UFF (Universal Force Field) va boshqalarni misol qilib keltirish mumkin. CFF (Consistent Force Field) va MMFF (Merck Molecular Force Field) kabi ikkinchi avlod potentsiallari funksional shakli va parametrlari jihatidan yuqoridagiga qaraganda ancha murakkab bo'lib, ular aniqroq natijalar berishi mumkin. Katta hajmdagi eksperimental ma'lumotlardan foydalanishdan tashqari, ushbu potentsiallarning parametrlari ham aniq KM hisob-kitoblariga tayanadi.

Yuqorida berilgan klassik potentsiallar kimyoviy reaksiyalarni modellashtira olmaydi. Bu cheklovni bartaraf etish uchun ko‘plab reaktiv potentsiallar ishlab chiqilgan. Ular orasida ReaxFF eng ko‘p qo‘llaniladigan va keng tarqalgan reaktiv potentsial bo‘lib, u ko‘p sondagi zarralar bilan ishlashi hamda jarayon davomidagi kimyoviy reaksiyalarni ham hisobga oladi [69; 9396-9409].

### **ReaxFF potentsiali.**

Har bir potentsial ma‘lum bir qo‘llanish sohasi va chegarasi mavjud. Shuning uchun mos potentsialni tanlash juda muhim va bu natijalarning aniqligiga sezilarli ta‘sir ko‘rsatadi. Atomlar orasidagi reaktiv o‘zaro ta‘sirlar, xususan, atomlararo bog‘larning hosil bo‘lish va uzilish reaksiyalari ReaxFF potentsial orqali ifodalanadi [70; 833-841]. ReaxFF bog‘lanish darajasi va bog‘lanish masofasi orasidagi bog‘liqlikdan foydalanadi. ReaxFF potentsiali, asosan, reaktiv kuch maydoni sifatida ishlatilib, sistemaning umumiy energiyasi bir necha xususiy energiyalar, ya‘ni, bog‘lanish energiyasi, yolg‘iz elektron juftliklar energiyasi, past va yuqori koordinatsiya energiyalari, valent va burilish burchaklar energiyalari, konyugatsiya energiyasi, vodorod bog‘lanish energiyasi, shuningdek van-der-Vaals va Kulon o‘zaro ta‘sir energiyalari yig‘indisidan iborat:

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{coa}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{H-bond}} + E_{\text{vdWaals}} + E_{\text{Coulomb}} \quad (2.8)$$

Geometriya va bog‘lanishga asoslangan zaryad taqsimoti elektronmanfiylikni tenglashtirish usuli yordamida hisoblanadi. ReaxFF parametrlari reaksiya energiyalari, reaksiya barerlari va konfiguratsiyalar energiyasiga, shuningdek geometrik va strukturaviy ma‘lumotlar uchun ham eksperimental, ham kvant mexanik hisoblashlarga nisbatan optimallashtiriladi.

ReaxFF parametrlari reaksiya energiyalari, reaksiya baryerlari va konfiguratsiyalar energiyasiga, shuningdek geometrik va strukturaviy ma‘lumotlar uchun ham eksperimental, ham kvant mexanik hisoblashlarga nisbatan optimallashtiriladi. ReaxFF-MD modellashtirishlari odatda kvant-mexanik hisoblash aniqligiga tenglashtiriladigan bog‘lanish dissotsiatsiyasi va shakllanish jarayonlarini to‘g‘ri tasvirlashini namoyish etadi. Shuning

uchun ReaxFF potentsiali nafaqat kovalent bog‘lanishlarni, balki ion bog‘lanishlarni hamda butun oraliq o‘zaro ta’sirlarni tavsiflay olishini ham ko‘rsatdi.

Reaktiv-MD yordamida KM metodlarida amalga oshirish imkonsiz bo‘lgan ko‘p sondagi zarralar dinamikasini uzoq vaqt davomida kuzatish mumkin. Reaktiv MD klassik (reaktiv bo‘lmagan) MD bilan taqqoslaganda, kimyoviy reaksiyalarni hisobga olganligi uchun biroz ko‘p vaqt talab qilsada hisob kitob aniqligi eksperiment aniqligi bilan taqqoslanadigan darajada bo‘ladi.

### **2.5-§. LAMMPS dasturlash paketi.**

Ko‘pchilik kompyuter dasturiy to‘plamlar kompyuter fizikasi, kompyuter kimyosi hamda molekulyar modellashtirish sohasiga tegishli bo‘lgan ko‘plab modellashtirish usullarini o‘zida jamlagan. Kompyuter fizikasi hisoblash usullaridan foydalangan holda ilmiy muammolarni o‘rganadigan fan bo‘lib, u murakkab masalalarning ilmiy yechimlarini ishlab chiqish uchun informatika, fizika va amaliy matematikani birlashtiradi. Kompyuter fizikasi an‘anaviy ilmiy tadqiqotlarda nazariya va tajriba sohalari orasidagi bo‘shliqni to‘ldiradi. Kompyuter kimyosi kimyoda molekulalarning kvant mexanikasidan tortib yirik murakkab molekulyar agregatlar dinamikasigacha bo‘lgan hisoblash texnikasidan foydalanishni anglatrsa, molekulyar modellashtirish murakkab kimyoviy tizimlarni real atom modeli nuqtai nazaridan tavsiflashning umumiy jarayonini ko‘rsatadi hamda atomar darajadagi batafsil bilimlarga asoslangan holda makroskopik xususiyatlarni tushunish va bashorat qilishda ishlatiladi. Ko‘pincha, molekulyar modellashtirish yangi materiallarni loyihalash uchun ishlatiladi va buning uchun real tizimlarning fizik xususiyatlarini aniq bashorat qilish talab etiladi.

Ushbu tadqiqotda, reaktiv MD modellashtirishlari LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) dasturiy to‘plami orqali amalga oshirildi [71; 108171- 108205]. LAMMPS klassik MD usuliga asoslangan bo‘lib, materialshunoslikda fizik va kimyoviy jarayonlarni modellashtirish uchun ishlatiladigan asosiy dasturiy to‘plamlardan biridir. LAMMPS dasturi bilan ishlashda uning dasturiy

sintaksisi orqali o'rganilayotgan sistemani tasvirlaydigan "input fayl" yoziladi. Odatda input fayllar 4 shartli qismdan iborat bo'ladi.

Birinchi qism **boshlang'ich sozlamalarni** o'z ichiga oladi.

```
# ----- Boshlang'ich sozlamalar
units      lj
dimension  2
atom_style atomic
pair_style lj/cut 2.5
boundary   p p p
```

Birinchi qator biz barcha miqdorlar "lj" deb nomlangan birliklar tizimidan foydalanmoqchi ekanligimizni bildiradi. Ikkinchi qator simulyatsiya ikki o'lchamli (2D) muhitga tegishli ekanligini, uchinchi qator esa atom holatini ko'rsatadi. To'rtinchi qator atomlar Lennard-Jons potentsiali orqali 2,5 "lj" birlikli masofada o'zaro ta'sir qilishini anglatadi. Oxirgi qator davriy chegara shartlari fazoning barcha yo'nalishi bo'yicha qo'llanilayotgani bildiradi.

Ikkinchi qismda qaralayotgan **sistemaning ilk geometriyasi (tuzilishi)** beriladi.

```
# ----- sistemaning tuzilishi
region      mybox block -50 50 -50 50 -0.6 0.6
create_box  2 mybox
region      mycylin cylinder z 0 0 20 INF INF side in
region      mycylou cylinder z 0 0 20 INF INF side out
create_atoms 1 random 1000 341341 mycylou
create_atoms 2 random 150 127569 mycylin
```

Birinchi qator modellashtirish (simulatsiya) fazosida *mybox* deb nomlangan parallelepiped shaklidagi soha ajratadi. Ikkinchi qator *mybox* da simulyatsiya yacheykasi (box) yaratadi va bu boksdagi simulyatsiya davomida 2 xil turdagi atomlardan foydalanishimiz haqida dasturga ma'lumot beradi. Uchinchi va to'rtinchi qatorlar fazodan turli nomli sohalar ajratyapti, beshinchi va oltinchi qatorlar esa bu sohalarga birinchi va ikkinchi turdagi atomlardan mos ravishda 1000 va 150 ta tasodifiy joylaydi.

Uchinchi qism **simulyatsiya sozlamalari** bo‘lib, atomlarning massalari (birinchi va ikkinchi qator) hamda ularning o‘zaro ta‘siridagi potensialga tegishli koeffitsiyentlar beriladi (uchinchi va to‘rtinchi qatorlar).

```
# ----- Simulyatsiya sozlamalari
mass          1 1
mass          2 1
pair_coeff    1 1 1.0 1.0
pair_coeff    2 2 0.5 3.0
neigh_modify  every 1 delay 5 check yes
dump          mydmp all atom 10 dump.min.lammpstrj
```

Shuningdek bu qismda simulyatsiya sifatiga ta‘sir ko‘rsatmay, hisoblash vaqtini anchagina kamaytiradigan sozlamalarni (beshinchi qator) ham berish mumkin. Oltinchi qatorda ushbu simulyatsiyadan har bir atomga tegishli qanday parametrlar bizni qiziqtirayotgani (masala shartiga qarab tezligi, koordinatasi, kinetik energiyasi, xususiy zaryadi va h. berilishi mumkin) ko‘rsatilgan.

Ishning oxirgi bosqichi - **ishga tushirish.**

```
# ----- Ishga tushirish
thermo        50
thermo_style  custom step temp pe etotal press vol
min_style     cg
minimize      1.0e-4 1.0e-6 1000 10000
write_data    after_minimize.dat
```

Simulyatsiyaning maqsadiga qarab turli buyruqlar ishlatilishi mumkin. Namunada sistemaga tegishli termodinamik parametrlar har 10 MD qadamida log fayl va ekranga chiqarish kerakli (birinchi va ikkinchi qatorlar) hamda minimizatsiya jarayoniga qo‘yilayotgan talablar (uchinchi va to‘rtinchi qatorlar) berilgan. So‘ngida sistemaning oxirgi holati jarayonni keyingi bosqichlarda davom ettirish uchun “minimize.dat” nomli faylga saqlanadi.

## II – bobning muhim xulosalari

Hozirgi vaqtda matematik modellashtirish usullari jadal rivojlanmoqda, bu hisoblash quvvati va ma'lumotlarni saqlash massivlarining o'sishi bilan bog'liq bo'lmoqda. Matematik modellashtirishning kvant mexanik usullari fizika, kimyo, biologiya sohalarida keng qo'llanib kelinmoqda. Molekulyar dinamika usullari molekulyar ob'ektlarni tavsiflashda muvaffaqiyatli qo'llaniladi.

Molekulyar dinamikada qo'llaniladigan potentsiallarni parametrilashtirish ushbu potentsiallar bilan tasvirlangan ob'ektlar bo'yicha eksperimental ma'lumotlarga, shu jumladan o'rganilayotgan ob'ektlarning kvant xossalari haqidagi ma'lumotlarga maksimal darajada mos keladi. Ko'plab sondagi mualliflarning qiyosiy hisoblashlari bilan aniqligi tasdiqlangan uglerod-uglerod, uglerod-azot, uglerod-bor, azot-bor atomlari o'zaro ta'sirlar uchun tan olingan Reax ta'sir potentsiali (ReaxFF) dan foydalanish, tadqiqot jarayonlarini nazorat qilish imkoniyatlarining mavjudligi tadqiqot jarayonlarini eksperimental natijalar bilan mos keladigan natijalarni oladi.

### III-BOB. IKKI QAVATLI UGLERODLI NANOTRUBKALAR BILAN AZOT ATOMLARINING O‘ZARO TA’SIRI JARAYONLARI.

#### 3.1-§. Ikki qavatli uglerodli nanotrubka yuzasida azot atomlarining adsorbsiyasi.

Nanotexnologiya sohasida hozirgi kunda eng dolzarb yo‘nalishlardan biri uglerod nanostrukturalarni o‘rganishdir. Jumladan, (UNT) lar taxminan 40 yil oldin kashf etilgan uglerodning allotroplaridan biridir [72; 56-58]. UNTlari fizika, kimyo va materialshunoslikda keng qiziqish uyg‘otdi, ular turli xil ilovalarda, shu jumladan elektron qurilmalar, sensorlar [73; 1574-1602], materiallarni mustahkamlash, adsorbentlar va ko‘plab boshqa sohalarda [74; 361-365] o‘rganila boshlandi. Bundan tashqari, UNTlar o‘zlarining noyob xususiyatlari tufayli turli sohalarda, jumladan elektronika, energiya saqlash va biomeditsinada keng qo‘llanilishi mumkin bo‘lgan materiallardan biridir.

UNTlarning geometrik parametrlardan biri xirallik vektoridir, uning indeksleri  $n$ ,  $m$  bilan belgilanadi. Har qanday bir qavatli uglerod nanotrubkasini ochib, uni grafen yuzasi sifatida tasvirlash mumkin (uglerod atomlaridan tashkil topgan muntazam olti burchakli panjara) va uning xirallik vektoriga mos keluvchi  $n$ ,  $m$  indeksleri aniqlanadi, bu esa xirallik vektorining  $C_x$  koordinatalarini egrilik koordinatalar tizimida belgilaydi (3.1-rasm). BQUNTning aylana uzunligi  $C_x$  xirallik vektori orqali aniqlanadi:

$$C_x = na_1 + ma_2 \quad (3.1)$$

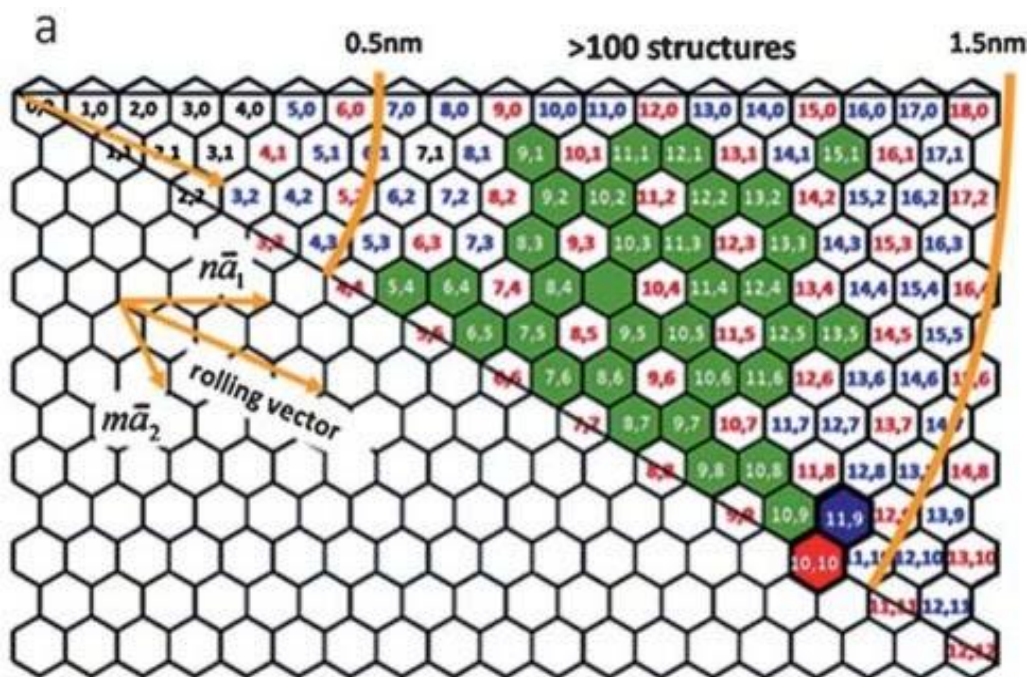
bu yerda  $a_1$  va  $a_2$  - grafen panjarasining bir birlikli vektorlari.

Har bir BQUNT grafendan xirallik vektori bo‘ylab o‘ralgan silindrni hosil qiladi. Xirallik indeksleri nanotrubkaning diametrini aniqlaydi:

$$D = \sqrt{3} d_0 \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (3.2)$$

bu yerda  $d_0 = 1.42 \text{ \AA}$  - grafit tekisligidagi qo‘shni uglerod atomlari orasidagi masofa.

Bu nanomateriallar bir atom radiusiga teng qalinlikdagi yuzalarga ega. Grafen keng yuzaga ega bo'lsa-da, BQUNTLar kichikroq yuzaga ega, shuning uchun UNTlar grafenning keng yuzasi mos kelmaydigan holatlarda



qo'llanilishi mumkin.

3.1-rasm. Xirallik vektori bilan aniqlanuvchi xirallik indeksleri  $(n, m)$ ,  $a_1$  va  $a_2$  - grafen panjarasining bir birlikli vektorlari.

Garchi UNTlar samarali yuzaga ega bo'lmasa-da, funksionallashtirilgan UNTlar yordamida grafenga nisbatan foydaliroq nanomateriallarga asoslangan qurilmalarni yaratish mumkin.

Mukammal mexanik xususiyatlar, toksik gazlarni sezish qobiliyati kabi qiziqarli fizik xususiyatlari tufayli UNTlar ko'plab tadqiqotchilar tomonidan o'rganilgan [75; 860-864] Boshqa nanotubkalarga (NT) nisbatan UNTlar oldinroq kashf etilgan, ya'ni UNTlarni ishlab chiqarish boshqa turdagi Ntlarga qaraganda osonroq. Tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki, UNTlarning elektron xususiyatlari ularning xiraliligiga bog'liq: ular tarmoqli bo'shliq energiyasiz yoki 0 dan 1,5 eVgacha bo'lgan bo'shliqlar bilan yarimo'tkazgich bo'lishi mumkin [76; 978-953]. Zigzag  $(n,0)$  UNTlar  $n$  ni 3 ga ko'paytirilgan butun son bo'lmasa, yarimo'tkazgichlardir va ularning bo'shliq kengligi radiusining ortishi bilan kamayadi [77; 1-7]. Nazariy va eksperimental tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki, turli elementlar

bilan adsorbsiya/doping qilinganda UNTlar foydali xususiyatlarni namoyish etishi va texnologiyaning yangi davrida yangi qo'llanmalarga ega bo'lishi mumkin. Grafenga asoslangan materiallarda 4 valentli elektronga ega bo'lgan uglerod  $sp^2$  bog'lar hosil qiladi. An'anaviy yarimo'tkazgichlarga o'xshab, agar UNT V yoki III guruh elementlari bilan aralashgan bo'lsa,  $p$ -yoki  $n$ -turdagi yarimo'tkazgichga erishish mumkin.

N-UNTlar bo'yicha nashrlarning tez o'sishi shu tadqiqotchilari uchun keng qo'llaniladigan va samarador ekanligini ko'rsatadi. Garchi azot 5 ta valentli elektronlarga ega bo'lsa-da, u bor nitridli materiallarda uch valentli elementlar kabi harakat qiladi, shuning uchun UNTlardagi ifloslantiruvchi sifatida azotning xatti-harakati murakkab mavzu bo'lib qolmoqda. UNTlarga azotning ta'sirini hisobga olishning ikki xil usuli mavjud: biri uglerod (C) atomini azot (N) atomlari bilan almashtirish, ikkinchisi esa UNT yuzasida radikal azot atomlarini qo'shish yoki kimyoviy adsorbsiyalash ta'siridir. Rentgen fotoelektron spektroskopiyasi shuni ko'rsatadiki, C atomlarini N atomlari bilan almashtirganda, u o'zining 3 qo'shni uglerod atomi bilan muvaffaqiyatli 3 ta bog' yaratadi. N atomlari C atomlariga nisbatan ortiqcha elektronga ega bo'lganligi sababli, UNTlarda C atomlarini N atomlari bilan almashtirish elektronlarga boy tuzilma hosil qiladi. Yuqorida aytilganlarga asoslanib, bu holatda Fermi darajasining o'tkazuvchanlik zonasiga siljishini kutishimiz mumkin. Dastlab, UNTlardagi azot atomlari dopingining ta'siri UNTlarning o'tkazuvchanligini oshirishini aniqlandi. Keyinchalik skanerlash tunnel spektroskopiyasidan foydalanib, N-UNTlarda donor darajalari mavjudligini tadqiqotlarda ko'rsatishdi. Umuman olganda, N-UNTlarning elektron xususiyatlari azot atomlarining joylashgan joylariga bog'liqligi o'rganildi va shundan so'ng BQUNTlarning elektron xususiyatlariga ikki N atomining ta'sirini ko'rib chiqdilar. Tadqiqotning ko'rsatishicha, N-UNTlarning donor tomonidan keltirilgan darajalari holati ikki N atomining joylashishiga bog'liq.

N-UNTlarning eng keng tarqalgan qo'llanilishlaridan biri ularning metall zarrachalarni jalb qilish qobiliyatidir. Keyingi tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki, Pt [78; 21982–21988], Pt-Ni [79; 238-242], Pt-Ru [80; 831-842], Pd [81; 5686-5690], Ru [82; 267-276] va Au [83; 668-670]

zarrachalari N-UNTLarda muvaffaqiyatli joylashtirilishi mumkin. N-UNTLarning yana bir muhim qo'llanilishi ularning kimyoviy sezish qobiliyatidir. Gaz molekulasi N-UNT tomonidan adsorbsiyalanganda, uning elektron xususiyatlari sezilarli darajada o'zgaradi. Garchi sof UNTlar toksik gazlarni sezishi ehtimoldan yiroq bo'lmasa-da, so'nggi tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki, N-UNTlar  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  va  $\text{NH}_3$  kabi toksik gazlarni sezishda mukammal qobiliyatga ega [84; 2105-2110]. N-UNTLarning kislorodni kamaytirish reaksiyalarida yuqori qobiliyati tufayli, tadqiqotchilar yaqinda N-UNTLarni litiy-ion batareya sanoatida ishlatish uchun yangi g'oyani taklif qilishdi [85; 6550-6570]. Eksperimentlar bilan bir qatorda, N-UNTLarning elektron xususiyatlarini o'rganish uchun ko'plab nazariy tadqiqotlar ham o'tkazilmoqda.

UNTLarning turli xil ko'rinishlari, jumladan bir, ikki va ko'p qavatli mavjud bo'lib, bu nanotrubkalarining har biri o'ziga xos mexanik, elektr va optik xususiyatlarga ega (I-bobda batafsil keltirilgan). Azot (N) atomlari turli usullar bilan (masalan, CVD, ALD) UNTlarga kiritilgan bo'lsa-da, ularning strukturadagi miqdorini nazorat qilish hali ham dolzarb muammolardan biri bo'lib qolmoqda [39; 323-328]. Undan tashqari, so'nggi yillardagi tadqiqotlar shuni ko'rsatdiki, agar azotning konsentratsiyasi 5% dan kam bo'lsa, UNTlarning mexanik xususiyatlari o'zgarmaydi [86; 1240-50].

Eksperimental ravishda ko'plab strukturalar, jumladan, BQUNT, IQUNT va KQUNTlari ishlab chiqilgan. IQUNTlar nisbatan yangi turdagi uglerod nanostrukturalaridir. IQUNT bir-biriga yaqin joylashgan ikki ekvivalent konsentrik uglerod nanotrubkalaridan iborat bo'lib, ularning orasidagi masofa 0,33-0,42 nm ni tashkil qiladi. Ushbu IQUNTning fizik xususiyatlariga ichki devor o'zaro ta'sirining ta'sirini o'rganish uchun eng oddiy tizim hisoblanadi. BQUNTlari bilan solishtirganda, IQUNTYuqori mexanik mustahkamlik va termal barqarorlikka ega, shuningdek, qiziqarli elektron va optik xususiyatlarga ega. IQUNTlar metal va yarimo'tkazgich xususiyatlarga ega bo'lishi mumkin va ular to'rt xil mumkin bo'lgan elektron konfiguratsiyalaridan biriga ega bo'lishi mumkin, har biri yarimo'tkazgich (Ya) yoki metallik (M): Ya va Ya, M va Ya, M va M, Ya va M. Panjaraning simmetriya nuqtai nazaridan, ichki va tashqi trubkalar

mos kelishi yoki mos kelmasligi mumkin. IQUNT mos keladi, agar ichki va tashqi trubkalar elementar yacheykalarining uzunliklari nisbati ratsional son bo'lsa mos va agar bu nisbat irratsional bo'lsa, mos kelmaydi.

Bir qavatli va ko'p qavatli UNTlar tomonidan atomlar va molekulalarning adsorbsiyasi va desorbsiyasi jarayonlari ham o'rganilmoqda. Ushbu jarayonlarni boshqarish va ularning parametrlarini va xususiyatlarini aniqlash nanotexnologiyaning dolzarb masalalaridan biri bo'lib qolmoqda. Adsorbsiyalangan atomlar UNTning elektron tuzilishini o'zgartiradi, bu esa ularning elektron xususiyatlarini o'zgartiradi. Adsorbsiyaning ikki turi mavjud: fiziksiy adsorbsiya (Van-der-Vaals kuchlari va elektrostatik polarizatsiya o'zaro ta'sirning tabiatini aniqlaydi) va kemisorbsiyalash (Kulonning elektrostatik kuchlari va boshqalar).

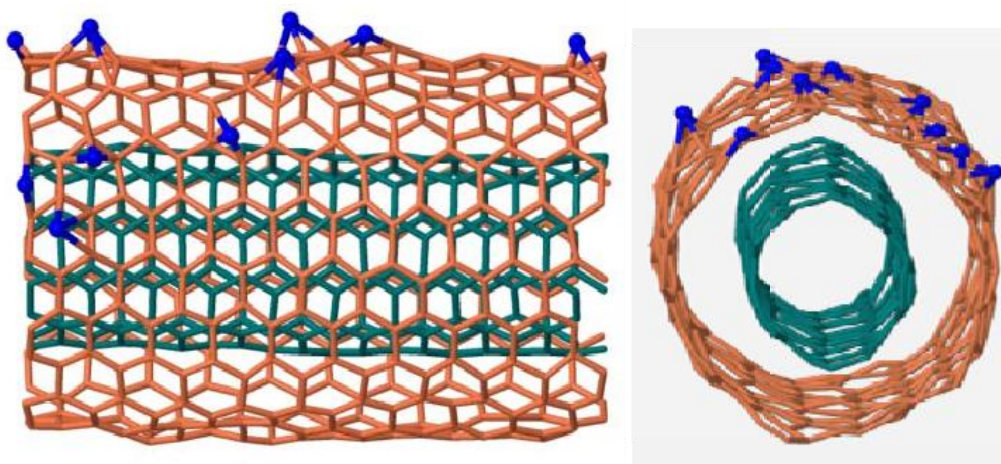
IQUNTlarning boshqa atomlar, xususan, bor (B) [87; 5603-5608], azot (N), kalsiy (Ca), palladiy (Pd) va platina (Pt) bilan o'zaro ta'siri so'nggi yillarda keng qamrovda o'rganilmoqda [81; 5686-5690]. Ayniqsa bu elementlar orasida UNTlarga azot (N) atomlari adsorbsiyasi energiyani saqlash va katalizator kabi turli sohalarda qo'llanilishi tufayli, unga so'nggi yillarda katta e'tibor qaratilmoqda. IQUNTlarga turli xil usulda N atomlarining adsorbsiyasi va doping qilish yordamida ularning mexanik, elektr va optik xususiyatlarini o'zgartirish mumkinligi sababli, bular so'nggi yillarda istiqbolli sohalar sifatida tadqiq etilmoqda [88; 25663-25670]. IQUNTlarda azot atomlarining adsorbsiya jarayonini tushunish gazni aniqlash va ajratish uchun samarali nanomateriallarni hosil qilish uchun juda muhim. IQUNTlarda azot atomlarining adsorbsiyasi naycha diametri va devor egriligi (chirallik) [88; 22678-22684] kabi turli omillarga bog'liq bo'ladi. IQUNTga N atom va molekulalarining adsorbsiya bo'yicha turli xil tadqiqotlar o'rganilayotganiga qaramay ular orasidagi ta'sir mexanizmlarini o'rganish bo'yicha hali ham muammolar mavjud.

Ushbu tadqiqot molekulyar dinamika (MD) simulyatsiyalaridan foydalangan holda turli harorat va bosimlarda IQUNTlarda N atomlarining adsorbsiya mexanizmlarini o'rganishdan iborat.

Tadqiqotlarda IQUNTning azot atomlari bilan o'zaro ta'siri sonli modellashtirish usullari yordamida o'rganilgan natijalar keltirilgan. Azot

atomlarining IQUNTLarga adsorbsiyasi jarayoni LAMMPS paketi yordamida reaktiv MD simulyatsiyalari yordamida tekshiriladi. ReaxFF potentsiali tizimdagi atomlararo o‘zaro ta‘sirlarni tavsiflash uchun ishlatiladi [89; 1040-1053]. Bu potentsial atomlar orasidagi bog‘lanishning uzilishi va qo‘shilishini tasvirlash uchun tanlanadi.

Dastlab, azot atomlarining IQUNT sirtiga adsorbsiya va inkapsulyatsiya jarayonlari ko‘rib chiqildi. IQUNTning azot atomlari bilan o‘zaro ta‘sir natijalari, azot atomlarining energiyasiga va tarqalish nuqtasiga bog‘liq. Turli atomlarning uglerod nanotrubkalarida adsorbsiyasi va inkapsulyatsiyasi jarayonlarida o‘rganilgan. Azot atomlarining energiyasi 0,95-1 eV bo‘lganda, ular IQUNT tashqi qatlami yuzasida adsorbsiyalanishi kuzatiladi. Adsorbsiyalash jarayonlari xiralik (5.5) va (10.10) uchun 14,2 eV, (8.0) va (17.0) uchun esa 15 eV energiyagacha ustunlik qiladi (12-rasm). Adsorbsiyaning energiyasi azot atomlari konsentratsiyasi bilan chiziqli bog‘langan va bu jarayonda 3,32 dan 19,78 eV gacha o‘zgaradi. Adsorbsiyalanish jarayonida N-C bog‘lanish uzunligi o‘rtacha (5.5) va (10.10) uchun 1,22-1,48 Å, (8.0) va (17.0) uchun esa 1,24-1,45 Å m ni tashkil etdi. Adabiyotlarda azot va uglerod atomlari orasidagi N-C bog‘lanish uzunligi o‘rtacha 1,29 Å ni tashkil etadi (3.2-rasm).

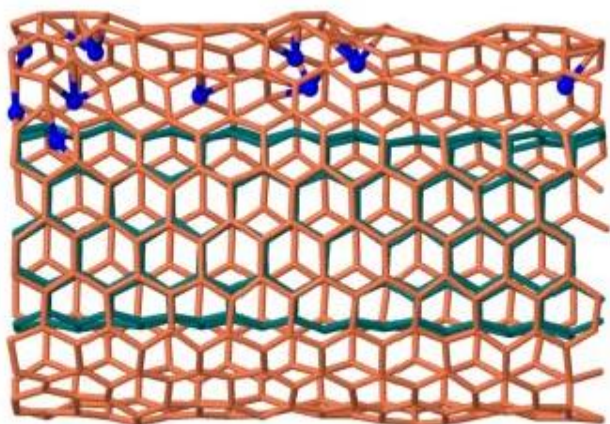


3.2-rasm. Azot atomlarining ikki qavatli uglerod nanotrubkasi (5.5) va (10.10) yuzasida adsorbsiyasi.

Ikki xil xiralikdagi (5.5 va 10.10) hamda (8.0 va 17.0) IQUNT uchun azot atomlarining energiyasi 16 dan 18 eV gacha bo‘lganida inkapsulyatsiya jarayoni kuzatiladi (3.3-rasm). N-C bog‘lanish uzunligi o‘rtacha (5.5) va

(10.10) uchun 1,22-1,56 Å, (8.0) va (17.0) uchun esa 0,124-0,152 Å ni tashkil etdi.

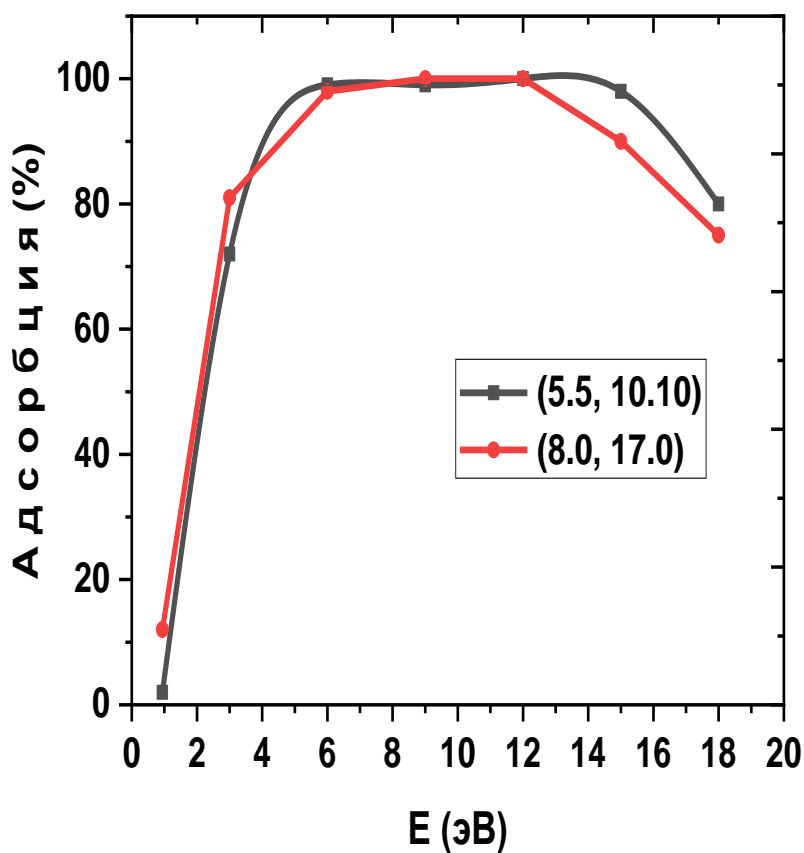
a



b



3.3-rasm. IQUNT (5.5 va 10.10) dagi azot atomlarining inkapsulyatsiya jarayoni: a- yon tomondan, b - ko'ndalang kesimi tomondan ko'rinishi.

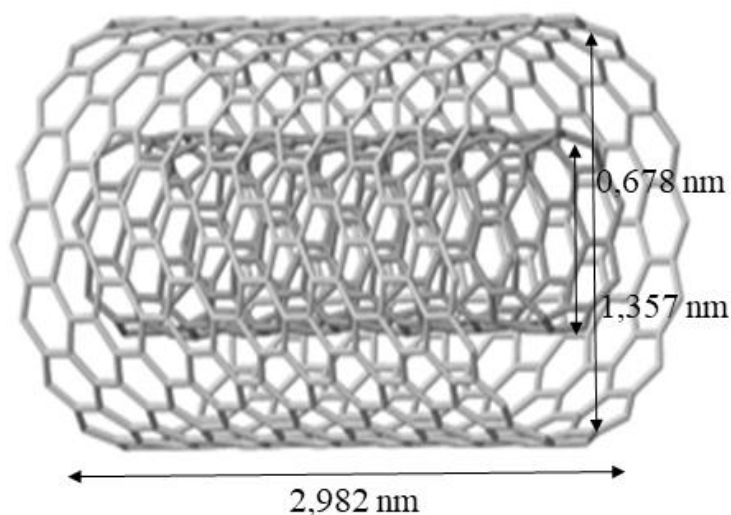


3.4-rasm. Adsorbsiyalangan azot atomlar sonining o'zaro ta'sir energiyasiga bog'liqligi.

Grafikdan ko‘rinib turibdiki, adsorbsiyaning maksimumi 14,2 eV da kuzatilgan. Adsorbsiya energiyasining keying oshishlari adsorbsiya bilan birgalikda inkapsulyatsiya holati ham yuz beradi (3.4-rasm).

### 3.2-§. Azot atomlarining turli xil haroratdagi uglerodli nanotrubkalarga ta’siri

MD simulyatsiyalarida IQUNT modeli sifatida (IQUNT xiralliklari (5,5)@(10,10) nanotrubka tanlangan (3.5-rasm). IQUNT(5.5)@(10.10) uchun ichki va tashqi diametrlari 6,78 Å va 13,57 Å ni tashkil qiladi, ular eksperimental ravishda olingan nanotrubka diametrlari (6,3-7,9 Å) va (13-16 Å) oralig‘ida joylashgan [90; e140405]. IQUNT(5,5)@(10,10) uchun 28,12 Å uzunlikdagi cheksiz uzun IQUNTlarni simulyatsiya qilish imkonini beruvchi z o‘qi bo‘ylab davriy chegara shartlarini mos ravishda qo‘llaymiz. Davriy chegara shartlari z o‘qi bo‘ylab qo‘llanilgan bo‘lib, bu cheksiz uzunlikdagi IQUNTlarni simulyatsiya qilish imkonini beradi. IQUNTning geometrik modellarini tegishli o‘lchamdagi grafen varag‘i formulalari yordamida 0,141 nm bog‘lanish uzunligiga asoslanib olingan.



3.5-rasm. Ikki qavatli (5.5@10.10), “armchair” nanotrubka modeli.

Dastlab, barcha model tizimlarining energiyasi konjugatsiyalangan gradient usuli bilan minimallashtiriladi. Keyinchalik, tizimlarning harorati va bosimi  $NpT$  ansamblida mos ravishda 100 fs va 5000 fs ulanish konstantalari bilan Berendsen termostati va barostat yordamida kerakli qiymatlarga (300 K, 600, 900K va 0 Pa) tenglashtiriladi. Tanlangan isitish

tezligi (ya'ni, 1 K/ps) ilgari xabar qilingan qiymatlar diapazoniga (0,1-10,0 K/ps) [91; 322-340] to'g'ri keladi va harorat oshishi vaqtida model tizimlarining termodinamik muvozanatidagi og'ishlar ahamiyatsiz ekanligini ko'rsatadi. IQUNT da N atomlarining kimyosorbsiyasi holatida tizimning harorati kanonik NVT ansamblida ulanish doimiysi 100 fs bo'lgan Bussi termostati [92; e014101] yordamida 100 ps uchun 300 K, 600 K va 900 K da saqlanadi. Simulyatsiyalarda tizimdagi N atomlarning bosimi  $p = J \cdot \sqrt{(2\pi MRT/N_A)}$  sifatida hisoblanadi [93; 1897-1899], bunda  $J$  - to'qnashuv oqimi ( $\text{nm}^{-2} \cdot \text{ns}^{-1}$ ),  $N_A$  - Avagadro soni,  $R$  - universal gaz konstantasi,  $M$  - N atomining molyar massasi ( $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) va  $T$  - tizimning harorati (K). Bu ishda hodisa N atomlarining (ya'ni 100 N) to'qnashuv oqimi  $78,74 \text{ nm}^{-2} \cdot \text{ns}^{-1}$  ni tashkil qiladi va uning mos keladigan bosimi taxminan 1,94 MPa ni tashkil qiladi. Simulyatsiya NVT sharoitida 10 ps oralig'ida nanotubka yuzasini o'rab turgan muhitga N atom qo'shilgan va har bir N atom va atomlar orasidagi minimal masofa 10 Å (ya'ni, o'zaro ta'sir potensialining kesish radiusi) bilan amalga oshiriladi.

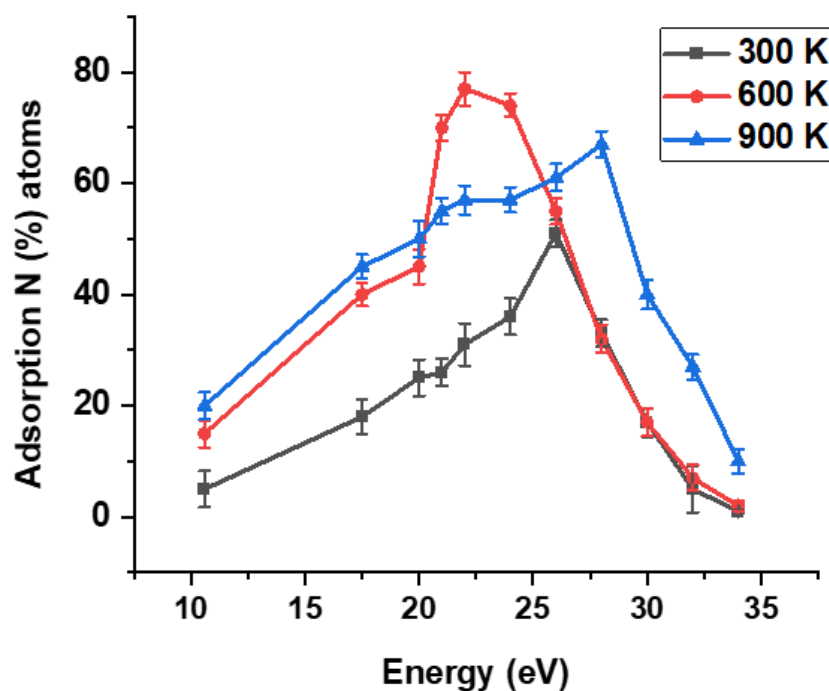
Ushbu tadqiqotdagi simulyatsiyalar yuqoridagi holatdan, ya'ni (1,94 MPa) bosim ta'sirida IQUNTLar yuzasida azot (N) atomlarining adsorbsiya ko'rsatkichi gravimetrik zichlik yordamida quyidagicha hisoblangan

$$wt\% = (1 + m_C N / m_N n)^{-1} \times 100\% \quad (3.1)$$

bu yerda  $m_C$  va  $N$  - IQUNTDagi uglerod atomlarining massasi va soni,  $m_N$  va  $n$  - adsorbsiyalangan N atomlarining massasi va soni.

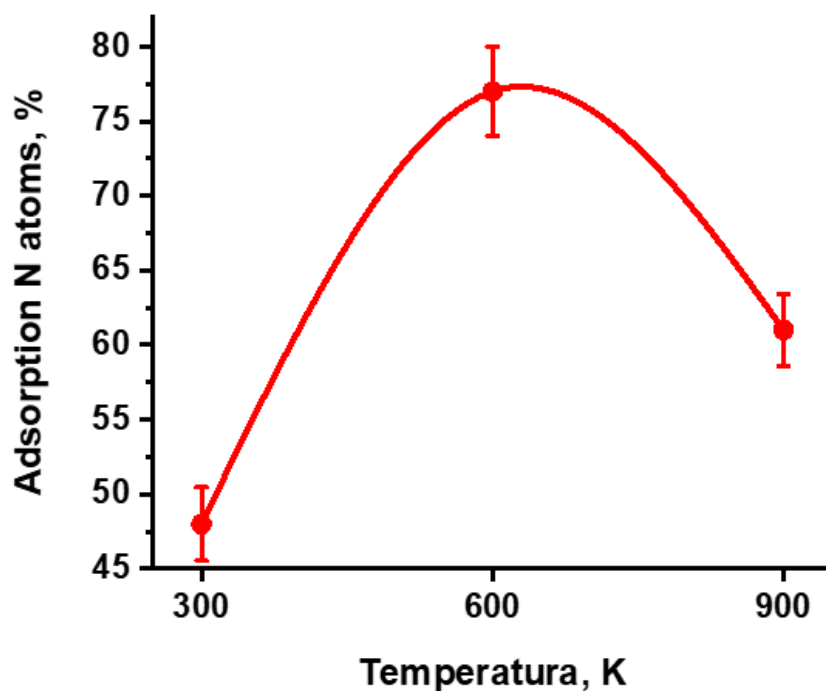
Barcha MD simulyatsiyalarida 0,1 fs vaqt qadami qo'llaniladi. Simulyatsiyalar har bir tadqiqot holati uchun 5 marta takrorlanadi va yakuniy natijalar individual fizik miqdorlarni o'rtacha hisoblash yo'li bilan olinadi.

Natijalardan ko'rinib turibdiki, har xil haroratli (ya'ni 300, 600, 900 K) tizimlar uchun IQUNT(5,5)@(10,10) yuzasida adsorbsiyalangan N atomlar adsorbsiya soni  $N$  (%) atomlar (yoki adsorbsiya) indeksi, ( $N_{\text{adsorption}}/N_{\text{total}}, \%$ ) ham o'zgarib turadi, xususan, 300 K haroratda adsorbsiyalangan N atomlar sonining ortishi bilan, adsorbsiyalangan N atomlar soni 2-48% oralig'ida bo'lgan (3.6-rasm). 600 K va 900 K harorat, u mos ravishda 2-77% va 10-61% oralig'ida.



3.6-rasm. Adsorbsiyalangan azot (N) atomlari sonining ularning kinetik energiyasiga bog‘liqligi.

Ya’ni, 300 K, 600 K va 900 K haroratlarda maksimal adsorbsiya indeksi 48%, 77% va 61% ga teng edi (3.7-rasm). Eng katta adsorbsiya ko‘rsatkichi 600 K da bo‘lib, bu 300 K va 900 K ga nisbatan 1,52 va 1,19 marta ko‘p. Natijalardan ko‘rinib turibdiki, harorat ortishi bilan adsorbsiya ko‘rsatkichi chiziqli o‘smagan. Natijalardan ma’lumki, harorat N adsorbsiya jarayoniga ham ta’sir qiladi. IQUNT(5,5)@(10,10) sirtiga tushgan N atomlarning tezligi (ya’ni kinetik energiyasi) ortishi bilan adsorbsiya darajasi ham ortib (0 eV dan 22,50 eV gacha) N ning tezligini yanada oshirdi. atomlar adsorbsiya miqdorining pasayishiga olib keldi (taxminan 300 K uchun 26,24 eV, 600 K uchun 22,50 eV va 900 K uchun 28,74 eV). Natijalar shuni ko‘rsatadiki, energiyaning qo‘shimcha ko‘tarilishi (ya’ni, 33,15 eV) adsorbsiya indeksining 0% ga yaqinlashadigan qiymatga pasayishiga olib keldi (3.6-rasm).



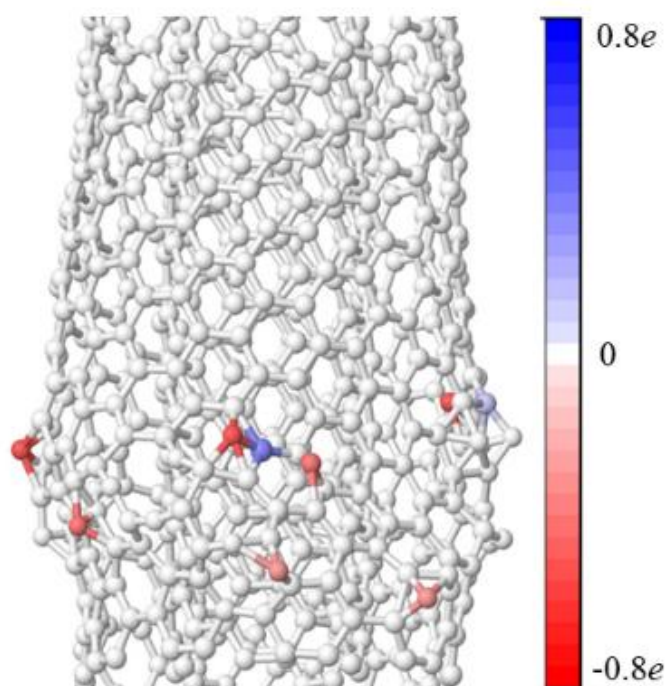
3.7-rasm. Azot atomlarining maksimal adsorbsion indeksining haroratga bog‘liqligi.

IQUNTDa N atomlarining kimyosorbsiyasi ko‘plab omillarga bog‘liq, masalan, nanotrubka yuzasining egriligi, olti a‘zoli uglerod halqalarining joylashishi va boshqalar [94; 357-363]. Bundan tashqari, IQUNTning adsorbsion indeksi turli haroratlarda o‘zgarib turadi. UNT ning olti burchakli xujayrasi ichidagi joylashuviga (para, orto, meta) qarab, UNT yuzasidagi N atomlar harorat ta‘siridan sirtidan chiqib ketishi mumkin [95; 1653-1661].

IQUNT yuzasida adsorbsiyalangan N atomlarga boshqa N atomlarning sirtga kelishi ta‘sir qiladi, bu esa Lengmyur-Hinshelvd rekombinatsiya mexanizmi orqali molekulalarning hosil bo‘lishiga olib keladi (bu erda sirdagi ikki N atom kovalent bog‘lanib, azot molekulasini hosil qiladi) yoki Kiruvchi N atomlarning adsorbsiyalangan N atomiga ta‘siri tufayli yuzada Eley-Rideal desorbsiya mexanizmi [96; 7158-7169]. Ushbu tadqiqotda qo‘llaniladigan harorat oralig‘i (ya‘ni, 300-900 K) sirtida adsorbsiyalangan N atomlar miqdorini o‘zgartirdi.

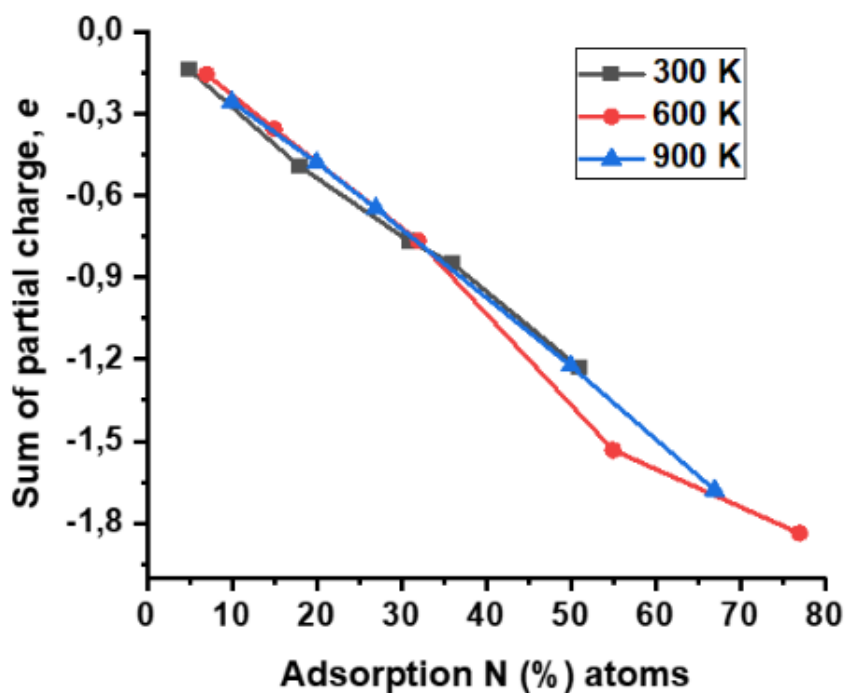
Bu ta‘sirlardan tashqari, UNTda uglerod atomi N atomiga ( $\gamma=3,04$ ) nisbatan yuqori elektromanfiylik qiymatiga ( $\gamma=2,55$ ) ega. 18-rasmda IQUNT(5,5)@(10,10) da N atomlarining kimyosorbsiya jarayoni

ko'rsatilgan. Tizimdagi atomlar musbat zaryadli ko'k va manfiy zaryadli qizil rangda, zaryadsiz (0) atomlar esa oq rangda tasvirlangan. Elektromanfiylikdagi bu farq UNT yuzasi va N atomlari orasidagi Kulon kuchlari kabi o'zaro ta'sirga olib keladi. Bu, o'z navbatida, IQUNT(5,5)@(10,10) yuzasida N atomlari va C atomlari o'rtasida nisbatan kuchliroq o'zaro ta'sirga olib keladi va shu bilan IQUNT(5,5)@10,10N atomlarining yuqori adsorbsiyasiga olib keladi.). IQUNT(5,5)@(10,10) ga kimyosorbsiyalangan N atomlar kiritiladi va tizim atomlari  $-0,8e$  dan  $+0,8e$  gacha qisman zaryadga ega, ular qizildan ko'kgacha bo'lgan diapazonda tasvirlangan (3.8-rasm) [74].



3.8-rasm. IQUNT(5,5)@(10,10) ga kimyosorbsiyalangan N atomlarining zaryadlarining o'zgarishi tasvirlangan.

3.9-rasm qismaniy zaryad IQUNT(5,5)@(10,10) da kimyoviy sorbsiyalangan N atomlarining adsorbsiya indeksi (%) ortishi bilan ortib borishini ko'rsatadi. Natijada, C va N atomlarining maksimal qismaniy zaryadlari yig'indisi mos ravishda  $1,23e$  va  $-1,23e$  (51 %) uchun 300 K,  $1,84e$  va  $-1,84e$  (77 %) uchun 600 K,  $1,67e$  va  $-1,67e$ . 900 K uchun (67 %), bu mos ravishda 5-77 % qiymatlariga mos keladi (3.1-jadval).



3.9-rasm. Adsorbsiyalangan N atomlarining qisman zaryadining haroratga nisbatan oʻzgarishi

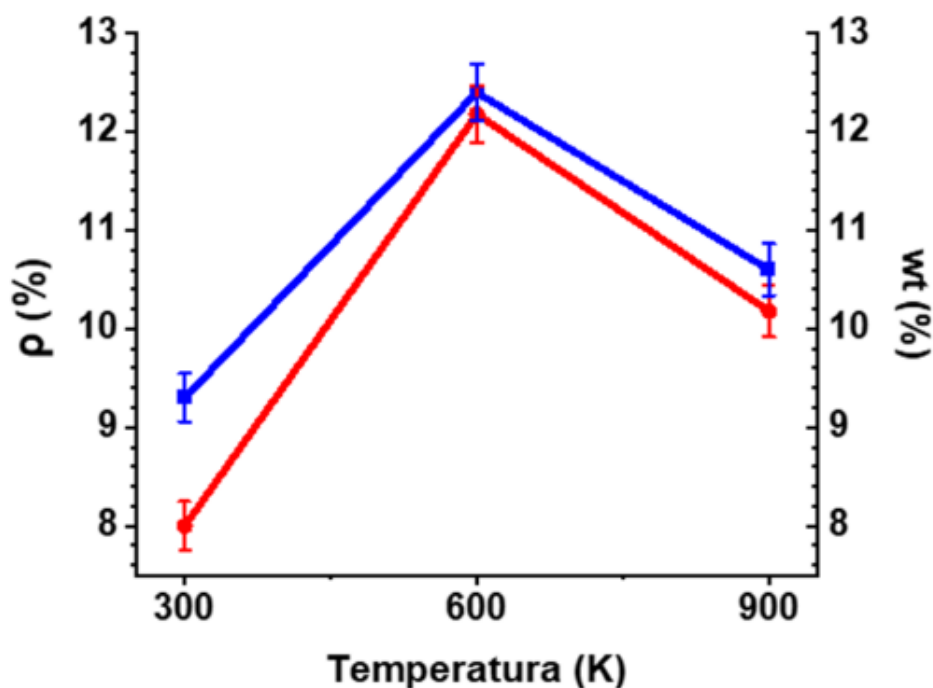
Bu shuni koʻrsatadiki, N konsentratsiyasining ortishi IQUNT ning manfiy (*n*-tip) qisman zaryadlarining oshishiga olib keladi.

3.1-jadval. Adsorbsiyalangan azot (N) atomlarining qisman zaryadining oʻzgarishi (%) haroratga bogʻliq holda koʻrsatilgan.

Adsorb yalanga n <i>N</i> atoms, %	300 K		Adsorb ya langan <i>N</i> atoms, %	600 K		Adsorb ya langan <i>N</i> atoms,%	900 K	
	C	N		C	N		C	N
5	0.14	-	7	0.15	-	10	0.25	-
	<i>e</i>	0		<i>e</i>	0		<i>e</i>	0
		·			·			·
		1			1			2
		4			5			5
		<i>e</i>			<i>e</i>			<i>e</i>

18	0.49 <i>e</i>	- 0 · 4 9 <i>e</i>	15	0.35 <i>e</i>	- 0 · 3 5 <i>e</i>	20	0.48 <i>e</i>	- 0 · 4 8 <i>e</i>
31	0.76 <i>e</i>	- 0 · 7 6 <i>e</i>	32	0.76 <i>e</i>	- 0 · 7 6 <i>e</i>	27	0.65 <i>e</i>	- 0 · 6 5 <i>e</i>
36	0.85 <i>e</i>	- 0 · 8 5 <i>e</i>	55	1.53 <i>e</i>	- 1 · 5 3 <i>e</i>	50	1.22 <i>e</i>	- 1 · 2 2 <i>e</i>
51	1.23 <i>e</i>	- 1 · 2 3 <i>e</i>	77	1.84 <i>e</i>	- 1 · 8 4 <i>e</i>	67	1.67 <i>e</i>	- 1 · 6 7 <i>e</i>

3.10-rasmda haroratga bog‘liq bo‘lgan N atomlarining azotning adsorbsiya ko‘rsatgichi ( $\rho\% = N_N/N_C$ ) va gravimetrik zichligi (wt%) ko‘rsatilgan.



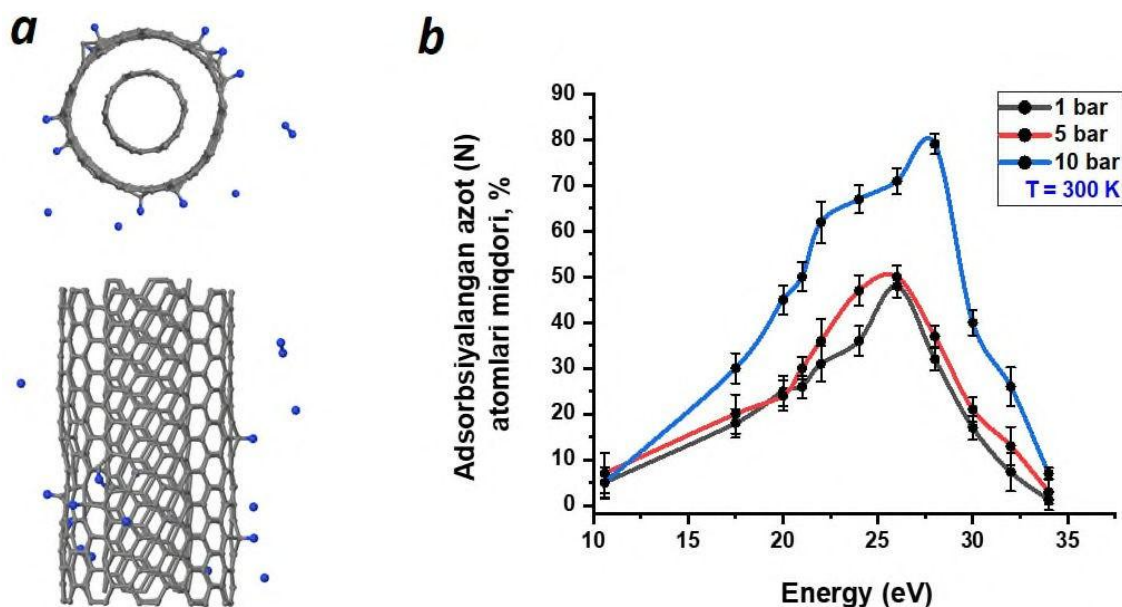
3.10-rasm. Kimyoviy adsorbsiyalangan N atomlarning gravimetrik zichligi (o‘ng, ko‘k) va adsorbsiya qoplamasi (chap, qizil) haroratga bog‘liq.

Rasmdan ko‘rinib turibdiki, 300, 600 va 900 K da N atomlarning  $\rho$  % (yoki, og‘irligi%) har xil, 300 K, 600 K va 900 K da N atomlarining sirtidagi maksimal adsorbsiyasi darajasi mos ravishda 8% (yoki 9,3 wt%), 12,1 % (yoki 12,4 wt%), 10,18% (yoki 10,6 wt.%).

### 3.3-§. IQUNT sirtida azot atomlarining adsorbsiyasiga bosim va haroratning ta’siri.

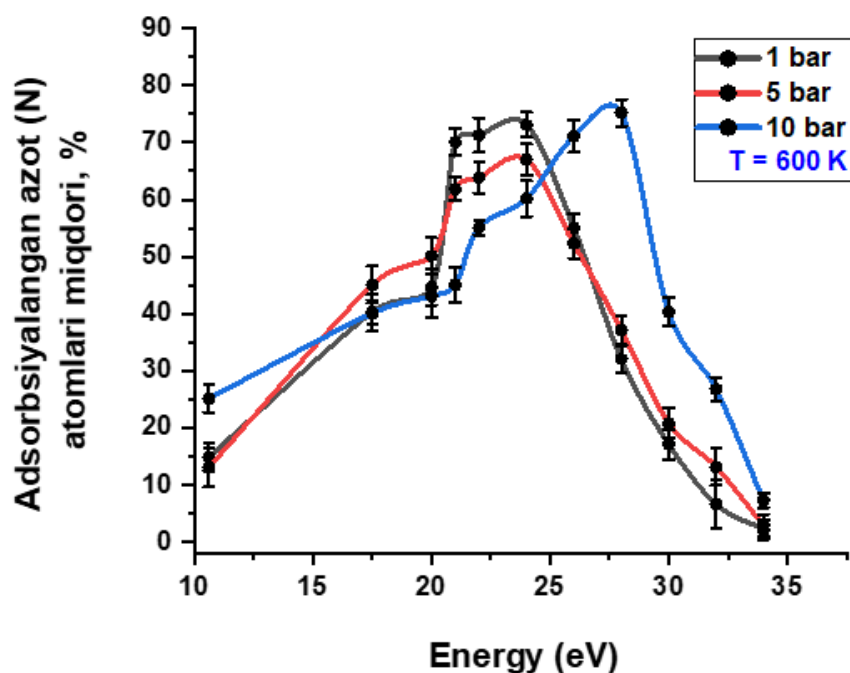
Ushbu simulyatsiya 1, 5 va 10 bar bosim bilan 300 K, 600 K va 900 K haroratda amalga oshirildi.  $p = J \cdot \sqrt{2\pi MRT/N_A}$  tenglama yordamida har bir haroratda doimiy bosim hosil qilishda boshlang‘ich sharoitlarda azot miqdorini aniqlash uchun ishlatiladi. Ushbu tadqiqotda IQUNT (5,5@10,10) yuzasida N atomlarining adsorbsiya darajasi tizimning temperaturasiga va sirtidagi atomlar bosimiga bog‘liq holda hisoblangan. Natijalardan ko‘rish mumkinki, har xil haroratli (ya‘ni 300, 600, 900 K) tizimlar uchun turli bosimlarda (ya‘ni 1, 5, 10 bar) IQUNT yuzasiga adsorbsiyalangan N atomlar soni ham o‘zgargan. 300 K haroratda adsorbsiyalangan atomlar soni (bosim) ning ortishi bilan adsorbsiyalangan N atomlar soni mos ravishda ortdi (3.11a,b- rasm).

Jumladan, 1 bar bosimda IQUNT ga adsorbsiyalangan N atomlarining miqdori (%) 4-48% oralig'ida bo'lsa, 5 va 10 bar bosimlarda mos ravishda 6-50% va 5-79% oralig'ida bo'ldi. Boshqacha qilib aytganda, nanotrubkada adsorbsiyalangan N atomlar miqdorining (%) maksimal qiymati 1, 5 va 10 bar bosimlarda mos ravishda 48%, 50% va 79% ni tashkil etdi.



3.11-rasm. *a)* IQUNTga adsorbsiyalangan azot atomlarining yon va tog'ridan ko'rinishi, *b)* IQUNT sirtiga adsorbsiyalangan atomlar miqdorining azot atomlari energiyasiga bog'liqligi (300 K uchun).

600 K haroratda 1 bar bosimda 4-73% ga teng bo'lgan bo'lsa, 5 va 10 bar bosimda mos ravishda 3-67% va 25-75% oralig'ida bo'ldi (3.12-rasm). Boshqacha qilib aytganda, nanotrubkada adsorbsiyalangan N atomlar miqdorining (%) maksimal qiymati 1, 5 va 10 barda 600 K uchun mos ravishda 73%, 67% va 75% ga teng bo'ldi. 900 K haroratli tizim uchun 1 bar bosimda 4-67% ga teng bo'lsa, 5 va 10 bar bosimda mos ravishda 5-50% va 3-69% oralig'ida bo'ladi (3.13-rasm). Boshqacha qilib aytganda, nanotubkada adsorbsiyalangan N atomlar miqdorining (%) maksimal qiymati 1, 5 va 10 bar bosimdagi 900 K uchun mos ravishda 67%, 50% va 69% ni tashkil etdi.

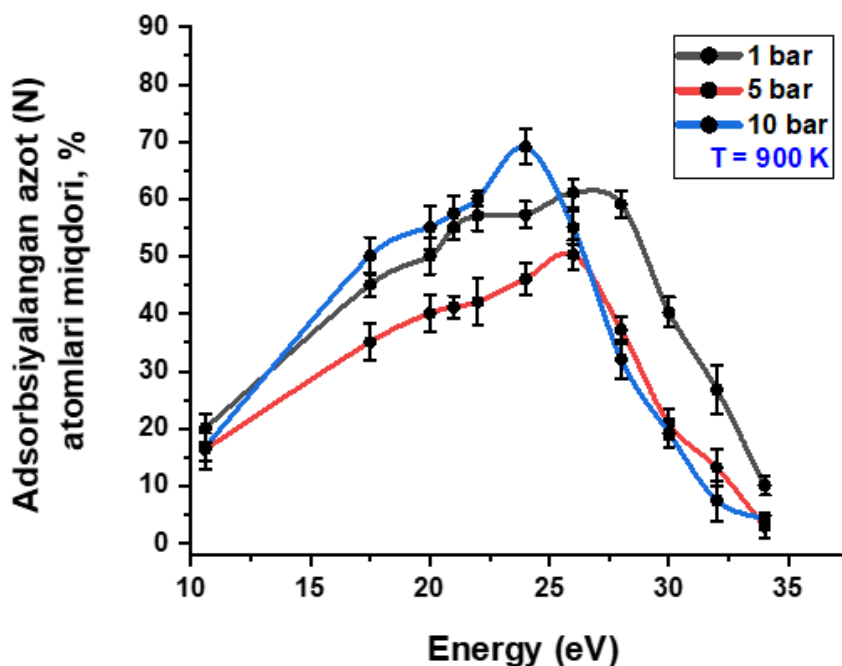


3.12-rasm. IQUNT sirtiga adsorbsiyalangan atomlar miqdorining azot atomlari energiyasiga bog‘liqligi (600 K uchun).

IQUNTLari yuzasida azot atomlarining adsorbsiyasiga harorat ham bir necha jihatdan ta’sir qiladi. Yuqori haroratlarda tizim (IQUNT) ning issiqlik energiyasi (tebranish energiyasi) ortadi, bu adsorbsiyalangan azot atomlarining sirdan desorbsiyasiga olib kelishi mumkin. Natijada bu yuqori haroratlarda nanotrubka yuzasida adsorbsiyalangan azot atomlari ko‘rsatgichi (%) pasayib ketishiga sabab bo‘ladi. Undan tashqari, IQUNT sirtiga tushayotgan azot atomlarining sonining ko‘payishi (ya’ni, Bosimning ortishi) hisobiga azot atomlarining nanotrubka yuzasiga tushish ko‘rsatgichi ortadi.

UNT yuzasiga adsorbsiyalangan azot atomlariga sirtga tushayotgan boshqa azot atomlari ta’sir qiladi va birgalikda molekula sifatida qo‘shilib Langmuir-Hinshelvod rekombinatsiya mexanizmi tufayli desorbsiyalanishi (ya’ni, ikki sirt N atomlari bir-biriga kovalent bog‘lanib, azot ( $N_2$ ) molekulasi hosil qiladi) sodir bo‘ladi. Shuning uchun nanotrubka yuzasida azot atomlarining adsorbsiyasi tushayotgan N atomlari bosimi ortishi bilan tizim haroratiga mos ravishda o‘zgarishi mumkin, va bu natijada tizim haroratining o‘zgarishi (ortishi yoki kamayishi) nanotrubka yuzasida azot atomlarining yutilish energiyasiga ta’sir qilishi mumkin. Odatda, yuqori haroratlarda IQUNT dagi uglerod

- uglerod (C-C) atomlari orasidagi bog‘lanish zaiflashadi va bu natijada adsorbsiya energiyasining pasayishiga olib keladi.



3.13-rasm. IQUNT sirtiga adsorbsiyalangan atomlar miqdorining azot atomlari energiyasiga bog‘liqligi (900 K uchun).

Uglerod nanotrubkalarida azot atomlari soni ortishi bilan ularning adsorbsion xossalari o‘zgaradi. Azot qo‘shilgan uglerod nanotrubkalari (N-UNT) sof UNTlarga nisbatan ma’lum gazlar uchun yuqori adsorbsiya qobiliyatiga ega ekanligi aniqlangan. Xususan, IQUNTlarda adsorbsiyalangan azot atomlari soni ma’lum bir azot adsorbsiyasiga qadar ortib borishi bilan adsorbsiya energiyasi ortib boradi. Adsorbsiya energiyasi maksimalga yetib borib, keyin kamayishni boshlashi kuzatilgan. Bu amin, piridin va pirrol azot kabi turli funktsional guruhlarning mavjudligi bilan bog‘liq. Ushbu azotli tizimlar sirt maydonini oshirish va nanotrubkaning elektron xususiyatlarini o‘zgartirish uchun nanotrubka sirtida faol joylarni ta’minlaydi.

Umuman olganda, haroratning IQUNT lari yuzasida azot atomlarining adsorbsiyasiga ta’siri yuqori haroratlarda diffuziya tezligining oshishi va adsorbsiya energiyasining kamayishi hamda adsorbsiyaning o‘zgarishiga bog‘liq bo‘ladi.

## Xulosalar

Xiralliklari (5,5)@(10,10) va (8,0)@(17,0) bo'lgan ikki qavatli uglerodli nanotrubkalarda azot atomlarining adsorbsiyalanishi kinetik energiyasi 10 eV gacha, inkapsulyatsiyasi esa, 11-18 eV energiya oralig'ida bo'lishi aniqlandi.

IQUNTLarning xiralligi azot atomlarining nanotrubka bilan bog'lanish uzunligiga (N-C) sezilarli ta'sir ko'rsatmaydi. Xususan, (5.5)@(10.10) va (8.0)@(17.0) nanotrubkalar uchun N-C bog'lanish uzunligi mos ravishda 1,22-1,56 Å va 1,24-1,52 Å ekanligi aniqlandi.

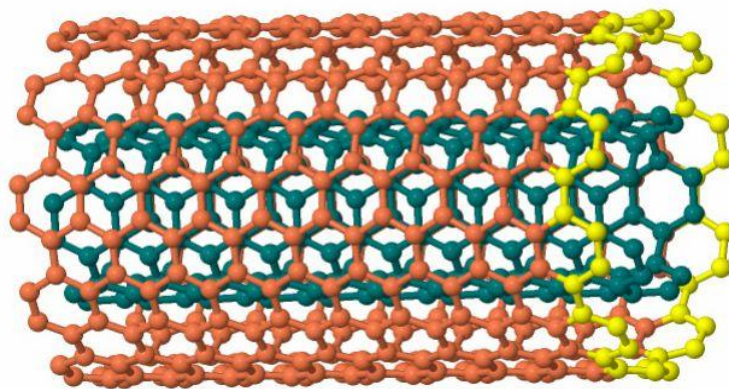
Adsorbsiyalangan azot atomlari konsentratsiyasining oshib borishi tizimdagi manfiy qismaniy zaryadlarning oshishiga olib keldi. 300K va 900K ga nisbatan 600K haroratda azot atomlarining konsentratsiyasi yuqori bo'lishi aniqlandi.

## **IV-BOB. BOR ATOMLARINING IKKI QAVATLI UGLERODLI NANOTRUBKALARDA ADSORBSIYA JARAYONI**

### **4.1-§. Ikki qavatli uglerodli nanotrubkalarni tadqiq qilishda termodinamik parametrlarning roli.**

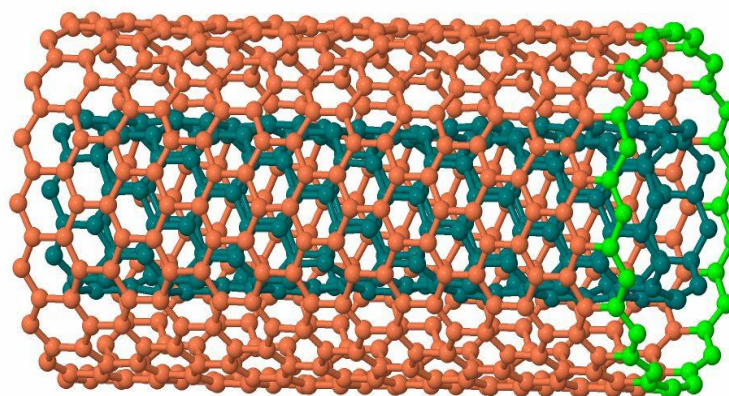
Bugungi kunga kelib nanostrukturalar va ular bilan bog‘liq bo‘lgan jarayonlarning xususiyatlari bir nechta sohalarda nazariy va eksperimental o‘rganilib kelinmoqda. Jumladan, fizika, kimyo, biologiya, asbobsozlik texnikasi kabi ilmiy yo‘nalishlarda nanostrukturalarni turli xil usullar bilan olish bo‘yicha tadqiqotlar olib borilmoqda. Nanomateriallar bilan bog‘liq jarayonlarni atroflicha o‘rganish uchun nazariy va eksperimental tadqiqotlar yetarlicha ko‘p bo‘lsada, ulardagi tajribada kuzatish qiyin bo‘lgan oraliq bosqichlarning mohiyatini aniq va tog‘ri tasvirlash, hamda xususiyatlarini atroflicha tushunish uchun bir nechta parametrlarni tanlanishi muhim hisoblanadi. Bular termodinamik parametrlar bo‘lib, ularni noto‘g‘ri tanlanishi eksperiment tadqiqotlari uchun qo‘shimcha energiya va mablag‘ni talab qiladi [97; 699-709]. Shu sababli, bu parametrlarni turli xil usullar bilan tekshirish tadqiqot ishining asosiy qismi. Ushbu tadqiqot ishida nanomateriallar oilasiga mansub uglerodga asoslangan materiallardan biri uglerodli nanotrubka (UNT) lar bilan bog‘liq jarayonlarga tashqi termodinamik parametrlarning rolini kompyuterda modellashtirish masalasi ko‘rib chiqildi.

Ushbu tadqiqot ishida metal (5,5@10,10) va yarimo‘tkazgich (8,0@17,0) xirallikka ega bo‘lgan ikki qavatli uglerodli nanotrubka (IQUNT) lardan foydalanilgan bo‘lib (4.1 va 4.2-rasmlar), ularning diametrlari mos ravishda 6.93 Å va 6.31 Å ga teng. IQUNTLardagi uglerod (C-C) bog‘larining o‘rtacha uzunligi 1,43 Å bo‘lib, eksperimentda olingan IQUNT uzunligi bilan mos keladi. Tizimdagi modellashtirish maydonining o‘lchamlari 50x50x27,24 Å<sup>3</sup> bo‘lib, eksperimentda olinadigan IQUNTlarini modellashtirish uchun nanonaycha z o‘qi uzunligi bo‘yicha davriy chegaraviy shartlar qo‘llanildi. Jarayonlar reaktiv molekulyar dinamika (MD) usuli orqali modellashtirilib, atomlarning orasidagi o‘zaro ta’sirlar ReaxFF potentsiali orqali tasvirlandi. Bu ta’sir potentsiali reaktiv bo‘lib, IQUNT atomlari orasidagi o‘zaro ta’sirni ko‘rish uchun ishlatiladi.



4.1-rasm. (5,5@10,10) xirallikdagi ikki qavatli uglerodli nanotrubka.

Ikki xil xirallikdagi IQUNTLar uchun yuqoridagi termostatlar uchun vaqt qadami ( $\Delta t$ ), issiqlik uslublari, harorat gradiyenti va simulyatsiya vaqtlari tekshirildi.



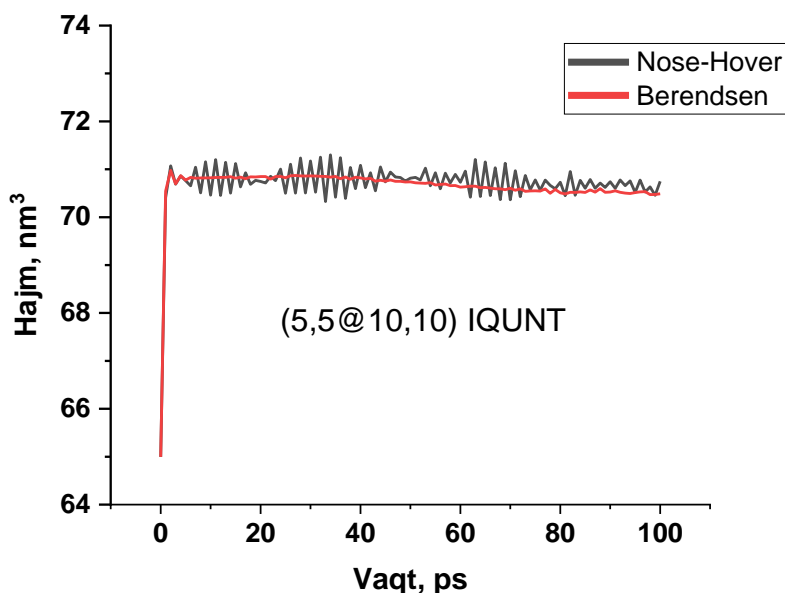
4.2-rasm. (8,0@17,0) xirallikdagi ikki qavatli uglerodli nanotrubka.

Xususan, vaqt qadami sifatida 0.05 fs, 0.01 fs, 0.1 fs, 0.2 fs va 0.5 fs va issiqlik uslublari 10 fs, 50 fs va 100 fs lar solishtirildi. Harorat gradiyenti sifatida 0.1 K/ps, 1 K/ps va 10 K/ps, hamda simulyatsiya vaqti sifatida 1 ns, 2 ns va 3 ns holatlar tekshirildi. Termodinamik tizim energiyasini to'liq minimallashtirish maqsadida BQUNT potensial energiyasi eng keskin pasayish (sd) va birlashgan gradient (cg) metodlari yordamida navbatma-navbat minimizatsiya qilindi.

Modellashtirishlarda 2 ta termodinamik ansambllar qo'llanilgan bo'lib, NpT ansamblda, termodinamik tizim (IQUNT) haroratini Berendsen va Nose-Hover termostati orqali oshirilib [98; 1695-1697], qizdirish

davomida strukturaning issiqlikdan kengayishi nazorat qilib turiladi. Bu NpT ansamblini qo‘llashdan maqsad, tizimning bosimi (p) va harorati (T) ni nazorat qilish. So‘ngra, NVT ansamblida, termodinamik tizim (IQUNT) haroratini Bussi, Nose-Hover va Berendsen termostati yordamida o‘zgarmas holatda ushlab turilishi nazorat qilinadi. Bu NVT ansamblini qo‘llashdan maqsad, tizimninghajmi (V) va harorati (T) ni nazorat qilishdan iborat.

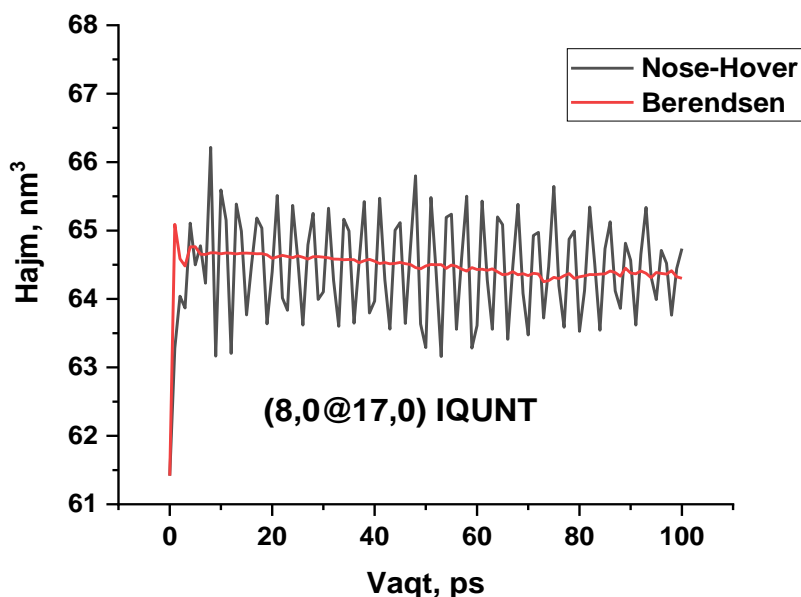
Ikkala IQUNT ham dastlab NpT ansamblida Nose-Hover termostati va barostati hamda Berendsen termostati va barostati orqali 1 K/ps tezlik bilan 300 K gacha qizdirildi. Bu termo/barostatlarni qo‘llashdan maqsad, qizdirish davomida strukturaning issiqlikdan kengayishini ham hisobga olishdir. So‘ngra, bu tizimlar o‘zgarmas 300 K haroratda 10 ps davomida NVT ansambl (Berendsen, Bussi va Nose-Hover termostatlari) orqali nazorat qilindi. Ikki xil xirallikka ega bo‘lgan IQUNTLar uchun termo/barostatlar yordamida struktura hajmining o‘zgarishi solishtirildi. Shu o‘rinda aytib o‘tish mumkinki, ikki xil xirallikka ega bo‘lgan nanotrubkalar bilan boshqa atomlarning o‘zaro ta’sirini o‘rganishda [99; 24-26] bu termostatlarning roli muhim.



4.3-rasm. (5,5@10,10) IQUNTning Nose-Hover va Berendsen termo/barostatlarida qizdirilishi.

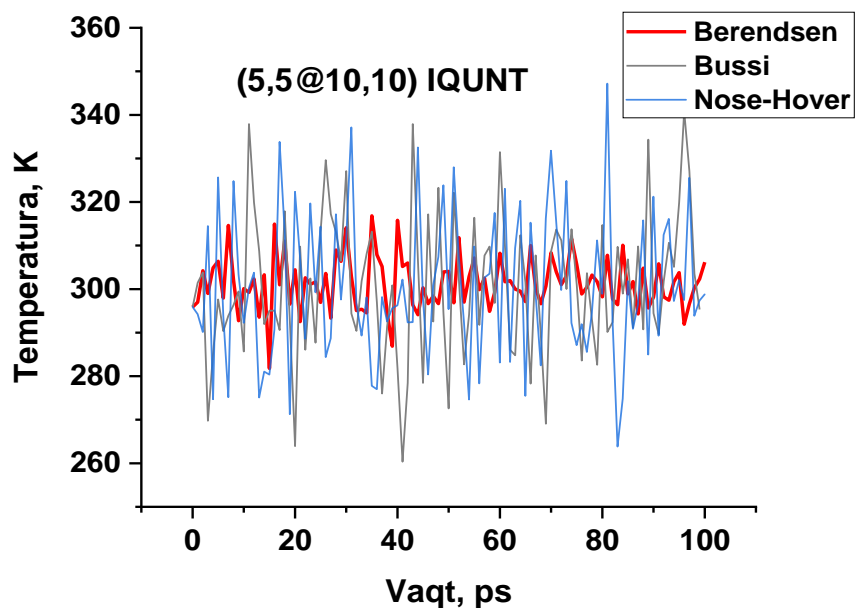
Natijalarni tahlil qiladigan bo‘lsak, tizimdagi deyarli har bir holatdagi

termodinamik parametrlarini tekshirishda tizim harorati xona temperaturasiga tenglashtirildi (300 K). Tizimni qizdirish jarayoni davomida termo/barostatlar temperaturalari har 10, 50 va 100 fs da, bosimlari 100 va 1000 fs da nazorat qilib borildi. Nose-Hover termo/barostatida temperatura har 10 fs da nazorat qilinganda hajmning o'zgarishi boshqa holatlarga nisbatan barqaror ortgan. Lekin ikki xil xiralikdagi IQUNTLarda bu ko'rsatgich tahlil qilinganda, (5,5@10,10) va (8,0@17,0) xiralikli IQUNTLar uchun Berendsen termo/barostati Nose-Hover termo/barostatiga nisbatan yuqori samaradorlikka ega ekanligini ko'rsatdi (4.3 va 4.4-rasm).

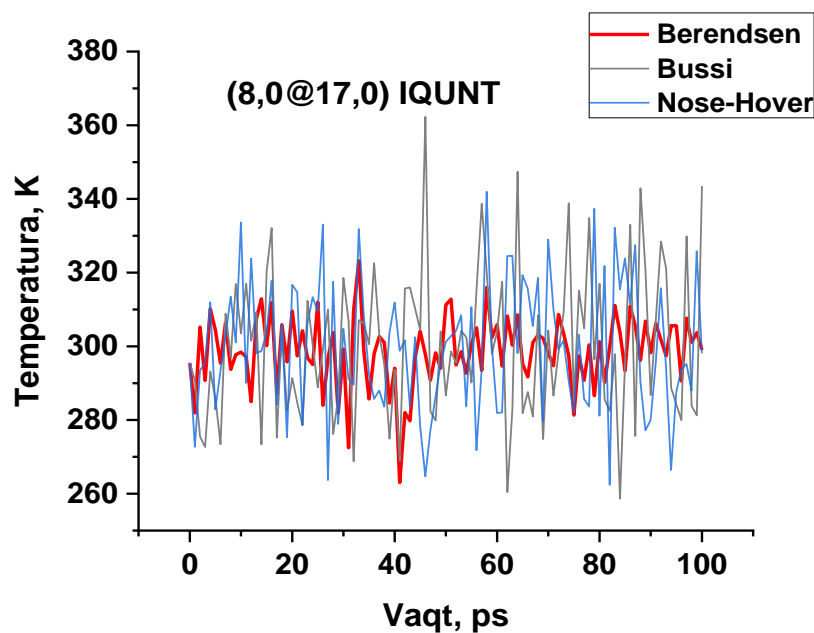


4.4-rasm. (8,0@17,0) IQUNTning Nose-Hover va Berendsen termo/barostatlarida qizdirilishi.

Keyinchalik, ikki xil xiralikli IQUNTLar NVT ansamblda Berendsen, Bussi va Nose-Hover termostatlarida o'zgarimas 300 K haroratda 100 ps davomida ushlab turildi. Har bir holat uchun xuddi yuqoridagi kabi temperatura 10, 50 va 100 fs da nazorat qilib borildi.



a)

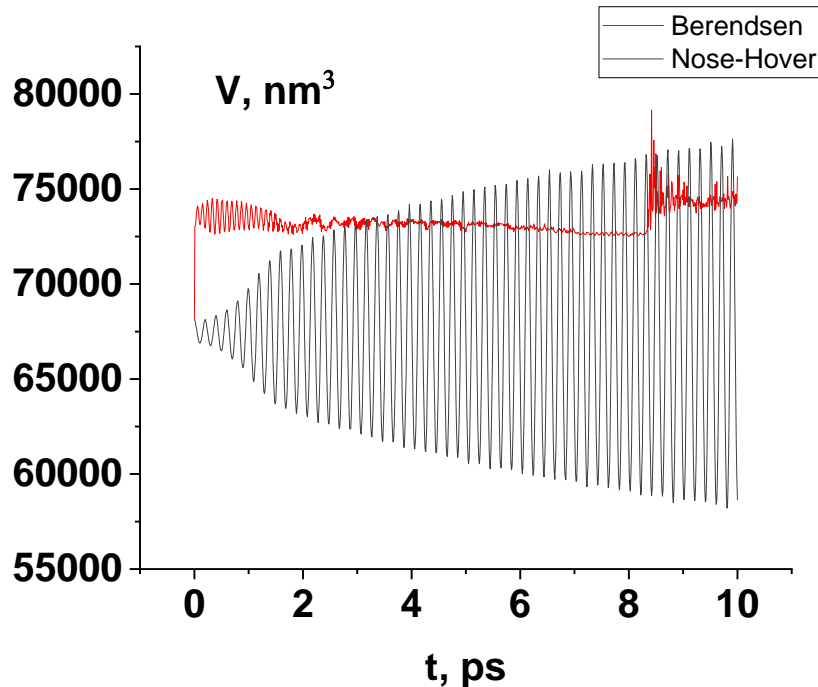


b)

4.5-rasm. a. (5,5@10,10) va b. (8,0@17,0) IQUNT temperaturasining Nose-Hover, Berendsen va Bussi termstatlarida vaqtga bog‘lanishi.

Modellashtirish natijalari shuni ko‘rsatdiki, NVT ansambl qo‘llanilganda eng kichik harorat tebranishlari ikkala UNNlar uchun ham Berendsen termostatida kuzatildi (4.5-rasm. a, b). Modellashtirish natijalari shuni ko‘rsatdiki, IQUNTlar uchun NpT ansambli qo‘llanilib, Nose-Hover barostati va termostatida qizdirilganda ularning hajmidagi o‘zgarish amplitudasi deyarli  $20000 \text{ nm}^3$ , Berendsen termo/barostati holatida esa amplitudasi  $100 \text{ nm}^3$  teng bo‘ldi. Berendsen va Nose-Hover termostatlarida

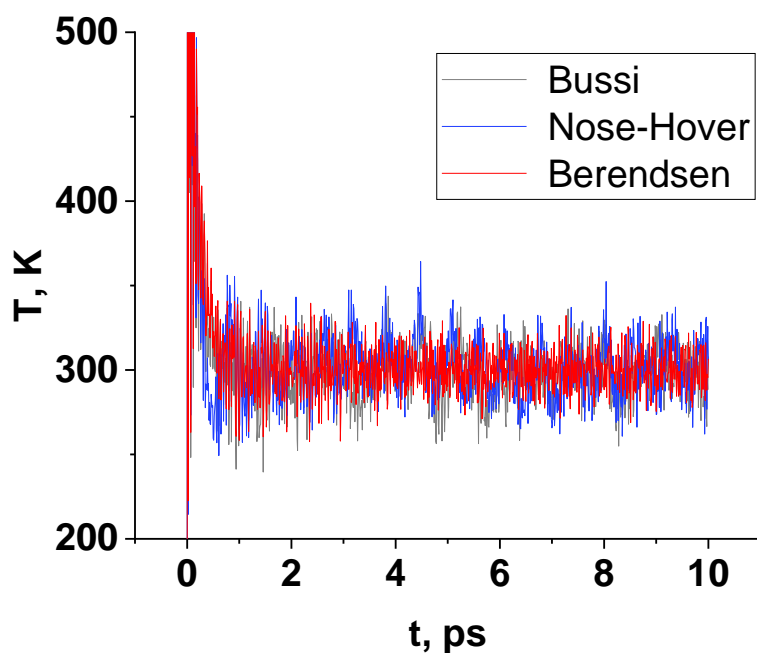
tizim qizdirilganda ularning hajmidagi o'zgarish amplitudasi orasidagi farq 200 ga teng bo'ldi. Bundan, Berendsen barostati va termostatida qizdirilganda ularning hajmidagi o'zgarish Nose-Hover termo/barostati holatiga nisbatan ancha barqaror ekenligini ko'rishimiz mumkin (4.6-rasm).



4.6-rasm.  $T=0-300$  K (NpT)

NVT ansambl qo'llanilganda esa (300 K) eng kichik harorat tebranishlari (5,5@10,10) uchun Berendsen va (8,0@17,0) IQUNT uchun Bussi, Nose-Hover va Berendsen termostatlarida kuzatildi (4.7-rasm).

Ushbu natijalardan xulosa qilish mumkinki, turli xil o'lchamdagi va xirallikdagi IQUNT lari bilan bog'liq jarayonlarning termodinamik parametrlarini tekshirishda kompyuterda modellashtirish hozirda asosiy usullardan biri bo'lib, modellashtirishda ularning termodinamik parametrlarini (bosim, hajm, temperatura, konsentratsiya va.h.k) va ularning o'zgarish gradiyentlarini tanlash va baholash mumkin. Nanomateriallar bilan bog'liq bo'lgan jarayonlarda, xususan, nanomateriallarni sintez qilish, energiya saqlash va tashish vositasi sifatida foydalanish uchun bu parametrlarni to'g'ri tanlash juda muhim hisoblanadi.



4.7-rasm.  $T=300$  K (NVT)

Ko'pgina eksperimentlarda bu parametrlarni tanlash murakkab jarayon bo'lib, buni modellashtirish orqali optimal variantini hisoblab topish, hamda olingan natijalar asosida eksperimentatorlarga tavsiyalar berish mumkin.

#### **4.2-§. Ikki qavatli uglerodli nanotrubkalarga bor-azot atomlarining adsorbsiya va inkapsulyatsiya jarayonlari.**

So'nggi yigirma yil ichida ko'plab olimlar UNTlarning turli xususiyatlarini o'rgandilar. Olimlarni o'ziga jalb qiladigan ikkita muhim sabab - bu tuzilmalarning ajoyib fizik xususiyatlari va xona haroratida kimyoviy barqarorligidir [100; 7248-7255]. Ko'plab olimlar tomonidan bu materiallarning elektron xususiyatlari o'rganilgan va bu tuzilmalarning elektron xususiyatlari ularning xiralligiga kuchli bog'liqligi ko'rsatilgan [101; 71-77]. UNTlar gaz adsorbsiyasi va vodorod saqlash uchun yaxshi nomzodlardir [102; 112-121]. Bundan tashqari, ular batareya sanoatida kislorodni kamaytirish uchun yaxshi nomzodlardir, ayniqsa bor atomlari va azot atomlari adsorbsiya/dopingi istiqbolli natijalarni ko'rsatgan. Nanostrukturani doping qilish ikkilamchi tuzilmalarni ishlab chiqarishning an'anaviy usuli hisoblanadi [103; 29-34]. Doping qilishda atrofidagi

mahalliy zaryad taqsimotlari o'zgargani uchun, ikkilamchi tuzilma ko'plab polyar va hatto polyar bo'lmagan molekulalar bilan o'zaro ta'sir qilishi mumkin. Shu yo'l bilan UNT bilan bog'lanadigan molekulalarni tutib qolish uchun ko'plab jarayonlar kashf qilindi. Ushbu da'vo uchun eng yaxshi dalil bor atomlari bilan doping qilingan UNTlarda Pt adsorbsiyasidir. Li va uning hamkasblari bor atomlari bilan doping qilingan UNTlarning Pt adsorbsiyasiga yuqori qobiliyatga ega ekanligini ko'rsatdi [104; 850-855]. Bor bilan doping qilingan UNTlar ko'plab qiziqarli fizik xususiyatlarga ega va ko'plab tadqiqotchilar bu xususiyatlarni ham nazariy, ham eksperimental jihatdan o'rganganlar [105; 5955-5968]. Bunday materiallarning bo'shliq kengligi, asosiy tashuvchi turi, samarali massa va boshqa muhim xususiyatlari doping qilish orqali o'zgaradi. Yaqinda UNTlarda azot atomlari ta'siri haqida keng ko'lamlı tadqiqotlar chop etildi [106; 123-131]. III valentli elementlarning UNTlarning elektron xususiyatlariga ta'sirini hisobga olish muhim. Ushbu maqolada bor atomlari bilan kuchli doping qilingan UNTlarning elektron xususiyatlari hisoblandi. Bo'shliq kengligi, holatlar zichligi, polarizatsiya va samarali massani hisoblash hisob-kitoblarning asosiy yutuqlari hisoblanadi. Ushbu miqdorlarning barchasi issiqlik va elektron tashuvni nazariy hisoblashda zarur. Uglerodga asoslangan nanostrukturalar sinfi bo'lgan uglerod nanotrubkalari (UNT) katta tadqiqot e'tiborini tortadi, bu boradagi adabiyotlar eksponensial ravishda kengayib bormoqda. O'zining o'ziga xos xususiyatlari bilan mashhur bo'lgan bu nanotrubkalar mikroelektronika, energiya saqlash, quyosh batareyalari, sensorlar, saraton kasalligini davolash va dori vositalarini etkazib berishda keng qo'llaniladi.

Ular orasida ikki devorli uglerod nanotrubkalari (IQUNT) mustahkamligi va mexanik xususiyatlari bilan ajralib turadi [107; 10-15]. Ikki koaksial moslashtirilgan UNTdan iborat bo'lgan IQUNTlar UNTning ko'pgina xususiyatlarini saqlab qoladi, lekin ko'proq jismoniy mustahkamlik va elektron murakkablikka ega [108; 142-148]. Har bir IQUNT devor masofasi 0,33 dan 0,42 nanometrgacha bo'lgan ikkita konsentrik bir devorli nanotrubkalardan (BQUNT) iborat. Ichki va tashqi devorlarning chiral indeksleri IQUNTlarni aniqlaydi, har bir devor yarimo'tkazgich (Ya) yoki metall (M) bo'lib, to'rtta mumkin bo'lgan

kombinatsiya (M@M, M@Ya, Ya@M va Ya@Ya) bo'radi. Barcha nanotrubkalar xiralliklarining taxminan 60% yarim o'tkazgichlar, qolgan 40% esa metallardir. Turli usullar, shu jumladan funksionallashtirish, UNT xususiyatlarini mustahkamlash uchun usullarni taklif qiladi. Shunga o'xshash geteroatomlar yoki funksional guruhlar bilan almashtirish reaksiyalari orqali erishilgan funktsionalizatsiya UNTning eruvchanligini, kimyoviy reaktivligini va boshqa fizik-kimyoviy xususiyatlarini o'zgartiradi [109; 179-189]. Ta'kidlash joizki, funksionallashtirish nanotrubka to'plamlarini izolyatsiya qilishda yordam beradi. Shunday qilib, tadqiqotlar IQUNTning bor (B), azot (N), kaltsiy (Ca), palladiy (Pd), brom va platina (Pt), fluor (F) [110; 4197-4203] kabi atomlar va molekulalar bilan o'zaro ta'sirini keng o'rgandi. Xususan, tadqiqotchilar bor elementini bir devorli uglerod nanotrubkalariga funksiyalash orqali vodorod saqlashni eksperimental ravishda o'rganib chiqdi. Yann Tison va boshqalar. bir devorli uglerod nanotrubkalarida azotli dopantlarni aniqlashga qaratilgan. Silvia H. De Lacerda va uning hamkasblari uglerod nanotrubkalarining inson qon trombositlariga do'konda ishlaydigan kalsiy kirishini qanday faollashtirishini o'rgandi. Huimin Vu va boshqalar fluor o'z ichiga olgan atomlar va molekulalarning turli palladiyli ikki devorli uglerod nanotrubkalariga ta'sirini eksperimental ravishda o'rganib chiqdi. Bu sohaga L. Bulusheva va uning hamkasblari ham o'z hissalarini qo'shganlar. Bundan tashqari, ular kki devorli uglerod nanotrubkalarining bromlanishini tekshirdilar. Keyinchalik, Xia va uning hamkasblari platina nanosimlari yordamida ichki devorni ikki devorli uglerod nanotrubkalaridan ajratib olish bo'yicha eksperimental va modellashtirish ishlarini olib bordilar.

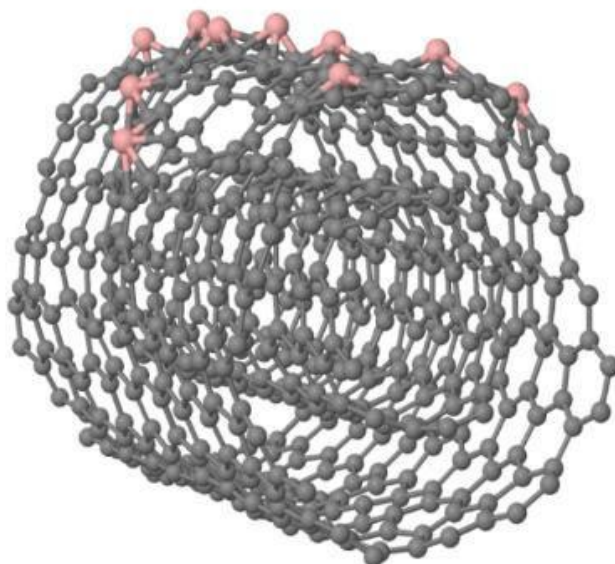
Katta tadqiqotlarga qaramay, bor (B) va azot (N) atomlari almashtirish reaksiyalari uchun afzal qilingan elementlar bo'lib qolmoqda. Bor p-tipli dopant bo'lib xizmat qiladi va oksidlanishga chidamliligini oshirgan holda nanotrubka o'sishiga yordam beradi [111; 2829-2839]. Bor atomlari va uglerodning taqqoslanadigan atom o'lchamlari ularning grafit tarmog'iga integratsiyalashuvini osonlashtiradi. Ushbu materiallarning xususiyatlarini nazorat qilishning eng oddiy usullaridan biri IQUNN larga geteroatomlarni qo'shish (adsorbsiya) yoki almashtirish (doping) orqali o'zgartirishdir. Xususan, bor, azot, kaltsiy, palladiy va platina kabi elementlarni qo'shish

orqali ularning mexanik, optik va elektron xususiyatlarini o'zgartirish mumkin. Ushbu atomlar orasida strukturaviy tuzilishi bo'yicha uglerod ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ) elementiga yaqin bo'lgan bor ( $1s^2 2s^2 2p^1$ ) atomining o'zaro ta'siri yordamida IQUNN ning elektron xususiyatlari o'zgarib ketishi tadqiqotlarda o'rganilgan. Bor (*B*) atomlarining IQUNN ga kiritilishi sirtning zaryadlanishini oshiradi va shuning uchun IQUNN larning adsorbsion xususiyatlarini yaxshilaydi [112; 1099-10105]. Ushbu IQUNN larning bor atom va u asosidagi materiallar bilan o'zaro ta'siri bo'yicha ko'plab nazariy (DFT), eksperimental (CVD, ALD) va modellashtirish (MD, MC) tadqiqotlari olib borilayotganiga qaramay, bor atomlarini strukturadagi miqdorini (konsentratsiyasini) boshqarish asosiy muammolardan biri bo'lib qolmoqda.

Biroq, UNT tuzilmasidagi bor (B) atomlari miqdorini nazorat qilish muhim muammo bo'lib qolmoqda. B atomlarining nanotrubka o'sishiga yordam berishi va qo'shimcha ravishda B atomlari oksidlanish qarshiligini oshiradi. Shuning uchun, B atomlari nanotrubka morfologiyasi va xususiyatlarini nazorat qilish bo'yicha qo'shimcha xususiyatlarga ega ekanligi ko'rinadi. Bor va uglerodning o'xshash atom o'lchamlari ularning grafit tarmog'iga qo'shilishini osonlashtiradi. Bor (B) atomlari turli usullar bilan (CVD, ALD) UNTlarga kiritilgan bo'lsa-da, ularning strukturadagi miqdorini nazorat qilish hali ham dolzarb muammolardan biri bo'lib qolmoqda.

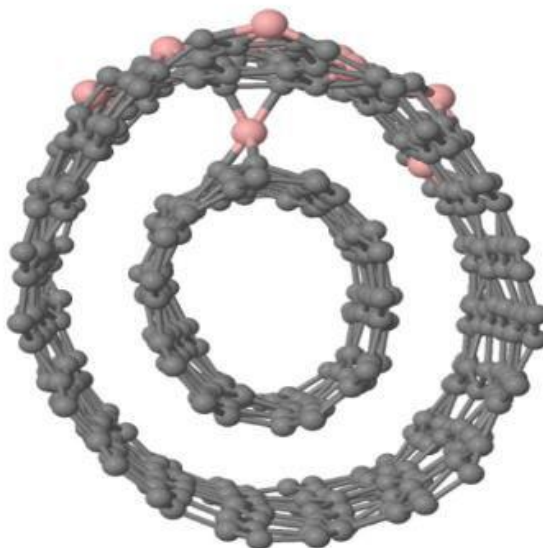
IQUNT sirtiga B atomlarining adsorbsiya va inkapsulyatsiya jarayonlari o'rganildi. Natijalardan ko'rish mumkinki, azot atomlarining adsorbsiyasi uglerodli nanotrubkaning qaysi joyiga tushishiga, nanotrubka diametriga va tushayotgan atomlar energiyasiga bo'g'liq.

IQUNT sirtiga bor atomlari tashlanganda 3 eV energiyadan 6 eV gacha birinchi qavatda adsorbsiya kuzatildi va B-C orasidagi bog'lanish uzunligi 1.4-1.56 Å oralig'ida ekanligi aniqlandi (4.8-rasm).



4.8-rasm. IQUNT sirtiga B atomlarining adsorbsiyasi jarayoni keltirilgan.

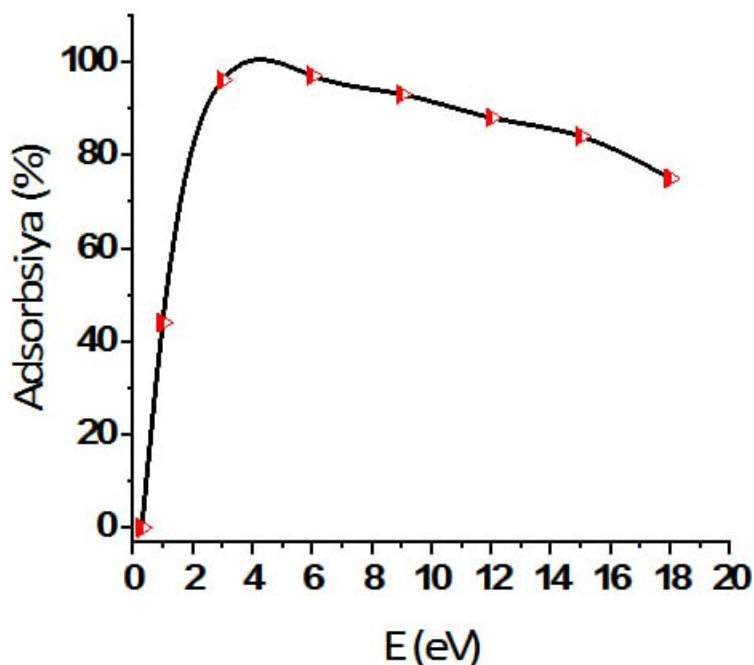
Bor atomlarining IQUNTga tushish jarayonida kinetik energiyasi 7-9 eV energiyadan boshlab borning nanotrubka birinchi qavatiga kirishi (inkapsulyatsiya) (4.9-rasm) va  $>9$  eV dan boshlab inkapsulyatsiya bilan birga bor atomlari uglerod atomlari o‘rnini egallash (doping) holati kuzatildi. Bunda B-C orasidagi bog‘lanish uzunligi 1.5-1.55 Å oraliqda ekanligi aniqlandi.



4.9-rasmda IQUNT sirtiga bor atomlarining adsorbsiya ko‘rsatgichining uning kinetik energiyasiga bog‘liqligi keltirilgan.

IQUNTdagi uglerod (C) va B atomlarining o‘zaro ta’siri ularning

elektromanfiyliklariga ( $C=2.5$ ,  $B=2.0$ ) bog‘liq bo‘lib, atomlarning elektromanfiyliklari orasidagi farq oshishi bilan bog‘ energiyasi ham mos ravishda yuqori bo‘lib boradi.



4.10-rasm. IQUNT sirtiga bor atomlarining adsorbsiya jarayoni.

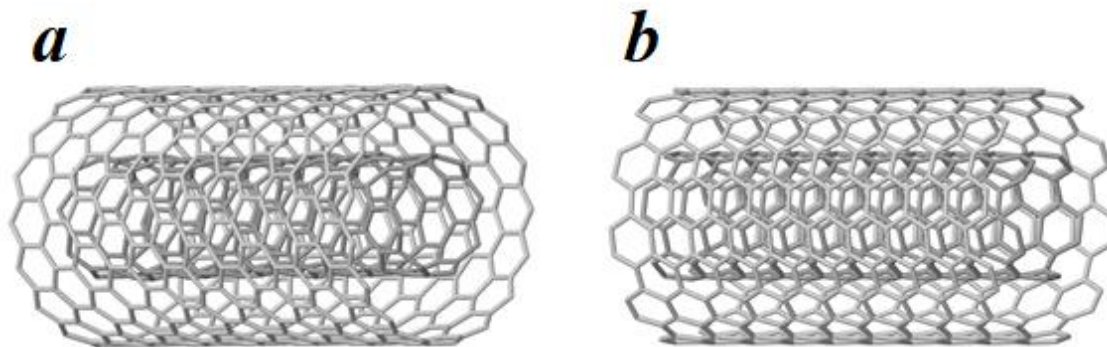
Doping jarayonida IQUNT ga B beradigan (erkin elektronlar) zaryadlar miqdori adsorbsiya holatiga nisbatan ko‘proq sodir bo‘ladi, ammo adsorbsiya jarayonida IQUNTni qutblanish holati yuqoriroq bo‘ladi. IQUNT ga B ni adsorbsiya qilinganda qutblanish yuqori bo‘lganligi sababli, ushbu tizimdan bipolyar yutilishga asoslangan materiallar sifatida foydalanish mumkin.

#### **4.3-§. IQUNTLarga bor atomlarining adsorbsiya jarayoniga haroratning ta’siri.**

Ushbu ish LAMMPS paketidan foydalangan holda reaktiv MD simulyatsiyalari orqali IQUNTLarga bor (B) atomlari adsorbsiyasi jarayonini tekshiramiz. ReaxFF potentsiali atomlararo o‘zaro ta’sirlarni tavsiflaydi, aloqalarning uzilishi va shakllanishini hisobga oladi [113; 4939–4949]. Bizning modelimiz IQUNT sifatida belgilangan toza Yarimo‘tkazgich@Yarimo‘tkazgich ( $Ya@Ya$ ) (8,0)@(17,0) va Metal@Metal ( $M@M$ ) (5,5)@(10,10) nanotrubkalarini o‘z ichiga oladi.

(8,0)@(17,0) va IQUNT(5,5)@(10,10) MD simulyatsiyalarida (4.11a va 4.11b) rasmlar). Tanlangan nanotrubkalarining ichki va tashqi diametrlari (IQUNT(8,0)@(17,0) uchun 6,82 va 13,64 Å; IQUNT(5,5)@(10,10) uchun 6,78 Å va 13,57 Å) eksperimental kuzatilgan diapazonlarga to‘g‘ri keladi. (ichki uchun 6,3-7,9 Å; tashqi uchun 13-16 Å) [90; 434-439]. IQUNT(8,0)@(17,0) va IQUNT(5,5)@(10,10) uchun 28,82 Å va 28,12 Å uzunlikdagi cheksiz uzun IQUNTLarni simulyatsiya qilish imkonini beruvchi z o‘qi bo‘ylab davriy chegara shartlarini mos ravishda qo‘llaymiz.

Dastlab, biz konjugat gradient usuli yordamida barcha model tizimlarining energiyasini minimallashtiramiz. Keyinchalik, Berendsen termostati va barostat yordamida NpT ansamblida tizim harorati va bosimini kerakli qiymatlarga (300 K, 600 K, 900 K va 0 Pa) tenglashtiramiz [67; 3822-3831]. Biz tanlagan isitish tezligi (1 K/ps) avval xabar qilingan qiymatlarga (0,1-10,0 K/ps) [91] mos keladi, bu esa harorat o‘zgarishi vaqtida termodinamik muvozanatda arziyas og‘ishlarni ta’minlaydi. IQUNTLarda B atomlarining kimyosorbsiyasi uchun biz Bussi termostatidan foydalangan holda tizim haroratini 300 K, 600 K va 900 K da 100 ps davomida ushlab turamiz [92; e32228].



4.11-rasm. IQUNT(8,0)@(17,0) (a) va IQUNT(5,5)@(10,10) (b) model tizimining yon tomondan ko‘rinishi.

Simulyatsiyalarda tizimdagi B atomlarining bosimi  $p = J \sqrt{2pMRT/N_A}$  [39] (4.1) sifatida hisoblanadi, bunda  $J$  - urish oqimi ( $\text{nm}^{-2} \cdot \text{ns}^{-1}$ ),  $N_A$  - Avagadro soni,  $R$  - universal gaz doimiysi,  $M$  - B atomining molyar massasi ( $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) va  $T$  - sistemaning harorati (K). Ushbu ishda, hodisa B atomlarining (ya’ni, 100 B) to‘qnashuv oqimi  $78,74 \text{ nm}^{-2} \text{ ns}^{-1}$  ( $80,12 \text{ nm}^{-2} \text{ ns}^{-1}$ ) va uning mos keladigan bosimi taxminan 1,94 MPa (1,97 MPa) ni

tashkil qiladi. IQUNT(5,5)@(10,10) (IQUNT(8,0)@(17,0)) uchun. Simulyatsiyalar NVT sharoitida o'tkaziladi, nanotubka sirt muhitiga 10 ps oraliqda B atomlarini qo'shib, har bir B atomi va model tizimi o'rtasida minimal 10 Å masofani saqlaydi.

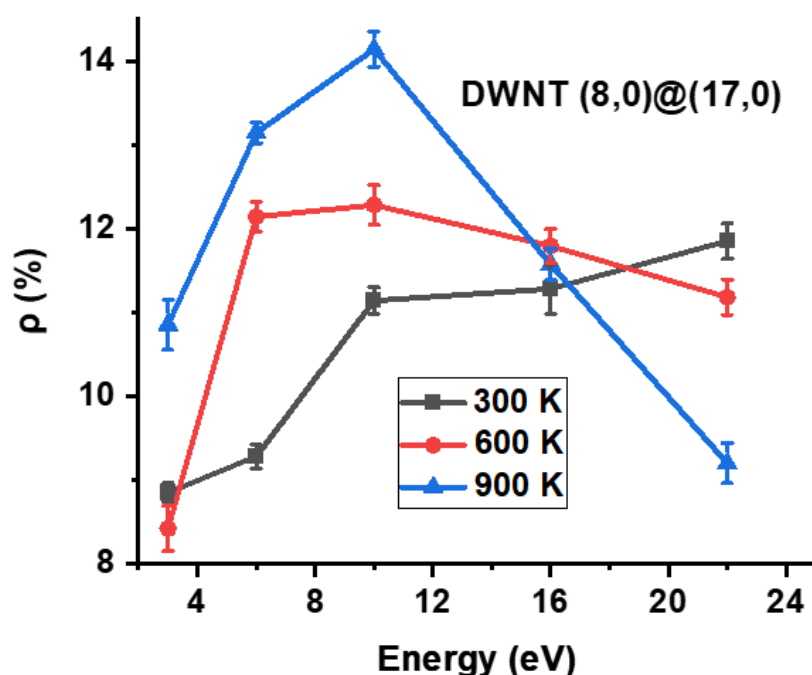
Turli haroratlarda (300 K, 600 K, 900 K) sof IQUNT yuzalarida qolgan B atomlarining adsorbsion qoplamasini quyidagicha baholaymiz:

$$\rho\% = N_B/N_C \quad (4.2)$$

bu yerda,  $N_B$  - adsorbsiyalangan bor soni (B) va  $N_C$  - uglerod atomlari soni.

Barcha holatlarda MD vaqt qadami 0,1 fs. Simulyatsiyalar har bir o'rganish uchun 5 marta o'tkaziladi va natijalar mos keladigan jismoniy miqdorlarni o'rtacha hisoblash yo'li bilan olinadi.

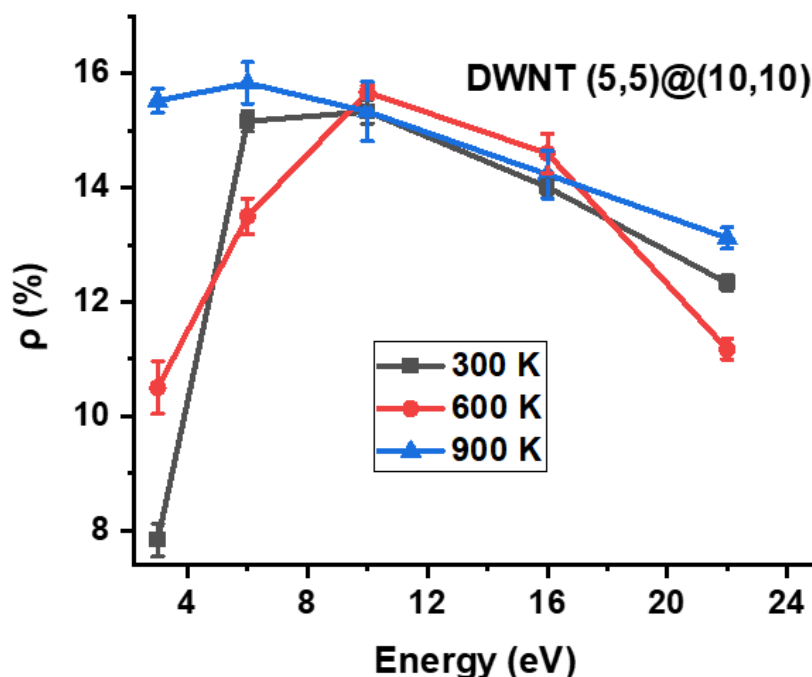
Uglerod nanotrubkalari (UNT) bor (B) atomlari bilan turli haroratlarda o'stirilganda, ularning tuzilishi, xususiyatlari va ishlashiga ta'sir qilishi mumkin bo'lgan bir nechta omillar o'ynaydi. Hozirgi adabiyotlardan borning uglerod materiallariga qo'shilishi uchun taxminan 600-1100 °C yuqori karbonizatsiya harorati talab qilinadi [114; 450-464]. Borning past haroratlarda UNTlarga ta'siri yuqori zichlikdagi nuqsonlarga olib keladi, bu esa elektr va issiqlik xususiyatlarining pasayishiga olib keladi. Aksincha, yuqori haroratlarda bor atomlari qo'shilishi termal barqarorlikni oshiradi va elektr va mexanik xususiyatlarni yaxshilaydi [115; 2926-2932]. Shu sababli, ushbu tadqiqot borning ikki devorli uglerod nanotrubkalariga (IQUNT) 300 K, 600 K va 900 K haroratlarda ta'sirini o'rganib chiqdi. Natijalar IQUNT sirtlarida B atomlarining adsorbsiyasidagi o'zgarishlarni ko'rsatadi(8,0)@(17,0) va IQUNT(5,5)@(10,10) turli haroratlarda (masalan, 300 K, 600 K, 900 K). 300 K, 600 K va 900 K da IQUNT(8,0)@(17,0) da maksimal adsorbsiya foizlari (yoki adsorbsiya qoplanishi,  $\rho\%$ ) mos ravishda 11,73%, 12,28% va 14,14% ni tashkil qiladi (4.12-rasm). Eng yuqori adsorbsiya indeksi 900 K da kuzatiladi, bu 300 K va 600 K dan 1,17 va 1,15 marta katta.



4.12-rasm. IQUNT(8,0)@(17,0) va IQUNT(5,5)@(10,10) nanotrubkalarga adsorbsiyalangan bor (B) atomlari soni va ularning kinetik energiyasi o‘rtasidagi bog‘liqlik berilgan.

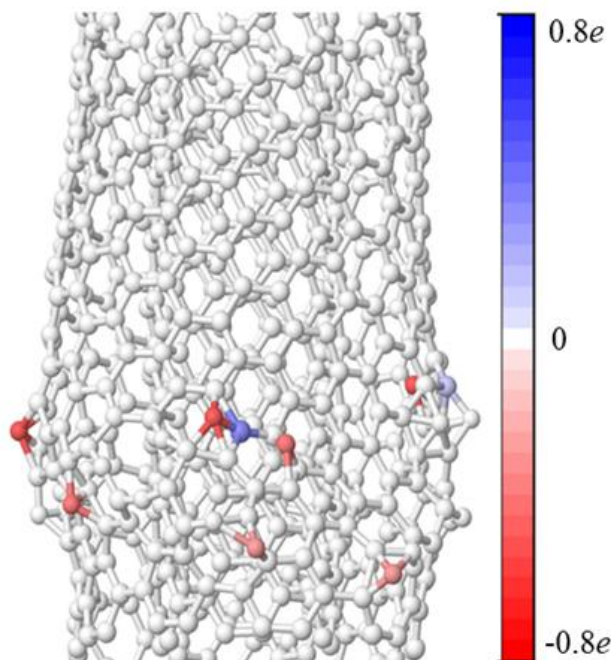
Xuddi shunday, IQUNT(5,5)@(10,10) uchun maksimal  $\rho\%$  qiymatlari 15,13%, 300 K, 600 K va 900 K haroratlarda mos ravishda 15,67% va 15,84% (36-rasm). Eng katta adsorbsiya ko‘rsatkich 900 K da bo‘lib, bu 300 K va 600 K dan 1,04 va 1,01 marta ko‘p. Ko‘rinib turibdiki,  $\rho\%$  ortishiga mos ravishda harorat (0 eV dan 10,0 eV gacha) ortib boradi.

B atomlarining tezligi (ya‘ni, kinetik energiya) ularning IQUNT(8,0)@(17,0) va IQUNT(5,5)@(10,10) sirtlarda adsorbsiyasida muhim rol o‘ynaydi. Xususan, 300 K da IQUNT(8,0)@(17,0) uchun tezlik oshgani sayin adsorbsiya qoplanishi ortadi. Biroq, 600 K va 900 K da, adsorbsiya tezligi dastlabki o‘shishdan keyin (10 eV dan keyin) barqaror ravishda pasayadi (10 eV dan oldin) (4.13-rasm, qora chiziq). IQUNT(5,5)@(10,10) uchun IQUNT(8,0)@(17,0) dan farqli ravishda barcha haroratlarda bir xil tendentsiya kuzatiladi. Dastlab, B atomi tezligining oshishi (~8 eV gacha) adsorbsiya darajasining oshishiga olib keladi, lekin tezlikning yanada oshishi (~8 eV dan keyin) adsorbsiyaning pasayishiga olib keladi.

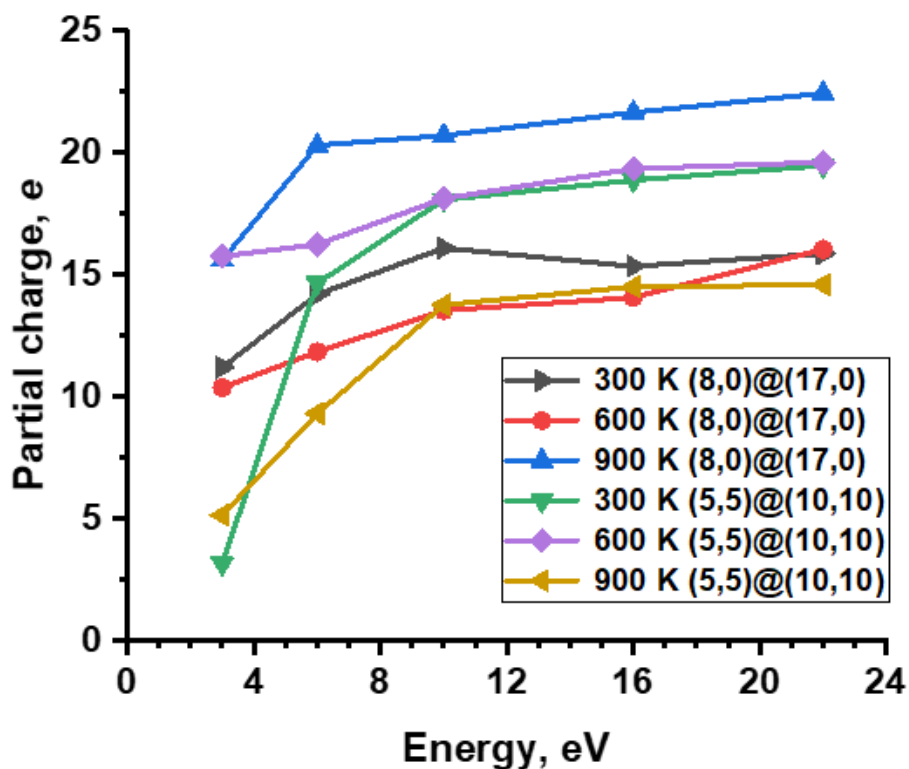


4.13-rasm. IQUNT(8,0)@(17,0) va IQUNT(5,5)@(10,10) nanotrubkalarga adsorbsiyalangan bor (B) atomlari soni va ularning kinetik energiyasi oʻrtasidagi bogʻliqlik berilgan.

IQUNTLarda B atomlarining kimyosorbsiyasiga turli omillar taʼsir koʻrsatadi, jumladan, nanotrubka sirtining egriligi va uglerod halqalarining joylashishi [45,46]. Adsorbsiya koʻrsatkichi (adsorbsion qoplama) haroratga qarab oʻzgaradi va UNT ning olti burchakli xujayrasi ichidagi holatiga qarab, B atomlari harorat taʼsiri tufayli sirdan ajralib chiqishi mumkin. IQUNTLar yuzasida adsorbsiyalangan B atomlariga boshqa B atomlarining sirtga kelishi taʼsir qiladi. Bu Lengmur-Hinshelvd rekombinatsiya mexanizmi orqali molekulalarning shakllanishiga olib kelishi mumkin, bu erda sirdagi ikkita B atomi B molekulasini hosil qilish uchun kovalent bogʻlanadi. Bundan tashqari, sirtida boshqa B atomlarining mavjudligi Langmuir-Hinshelwood rekombinatsiyasi yoki Eley-Rideal desorbsiyasi kabi mexanizmlar orqali molekulyar hosil boʻlishiga olib kelishi mumkin. Ushbu tadqiqotda qoʻllaniladigan harorat oraligʻi (300-900 K) sirtida adsorbsiyalangan B atomlari miqdorini oʻzgartiradi.

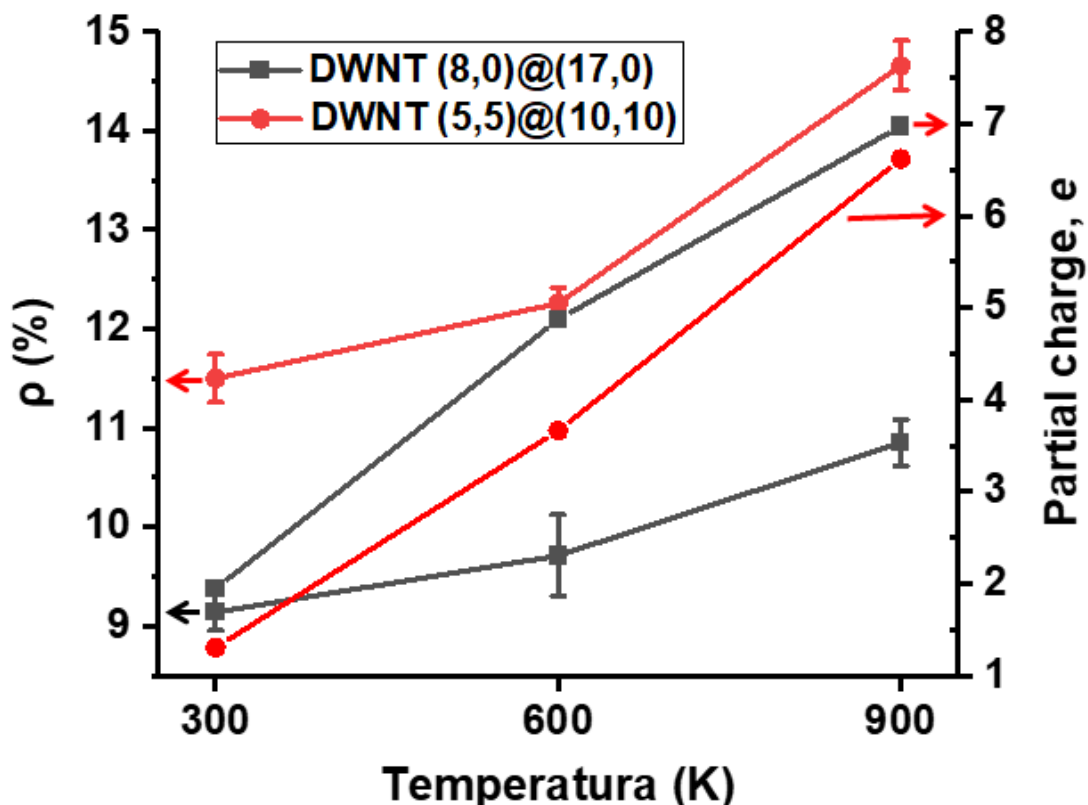


4.14-rasm. (a) IQUNT(5,5)@(10,10) ga kimyosorbsiyalangan B atomlari kiritilgan va tizim atomlari  $-0,8e$  dan  $+0,8e$  gacha bo'lgan qismaniy zaryadlarga ega bo'lib, ular qizildan ko'k ranggacha tasvirlangan.



4.15-rasm. Turli energiyaga ega (turli tezlikda) bor atomlarining IQUNT atomlariga adsorbsiyalanishi natijasida B atomlarining qismaniy zaryadlarining o'zgarishi.

Tizimdagi atomlar musbat zaryadlarni ko‘k rangda va manfiy zaryadlarni qizil rangda ifodalash uchun rang bilan kodlangan, zaryadsiz atomlar esa oq rangda tasvirlangan. Elektromanfiylikdagi farq UNT va B atomlarining qisman zaryadlarining o‘zgarishiga olib keladi. Binobarin, B atomlari va IQUNT sirtlari o‘rtasida nisbatan kuchliroq o‘zaro ta‘sir sodir bo‘lib, B atomlarining yuqori adsorbsiyasiga olib keladi. Ushbu tadqiqotda tizim ichidagi zaryad taqsimoti IQUNTda (birinchi va ikkinchi qatlamlarda) adsorbsiyalangan turli energiyaga ega B atomlarining adsorbsion qoplamasiga ( $\rho\%$ ) mos keladigan haroratlarga qarab o‘zgaradi. Xususan, C atomlarining maksimal qisman zaryadlari yig‘indisi 300 K uchun taxminan  $1,61e$  (11,14%) va  $1,81e$  (15,33%), 600 K uchun  $1,35e$  (12,28%) va  $1,81e$  (15,67%) va  $2,07e$  ni tashkil qiladi. 900 K uchun mos ravishda (14,14 %) va  $2,93e$  (15,83 %). Bu shuni ko‘rsatadiki, B atomlarining konsentratsiyasi ortishi IQUNT ning musbat qisman zaryadlarining oshishiga olib keladi. Bu avvalgi tekshiruvlarda erishilgan natijalarni tasdiqlaydi.



4.16-rasm. Haroratga (chap tomon), IQUNT(8,0@17,0) va IQUNT(5,5)@(10,10) (o‘ng tomon) uchun maksimal qisman zaryadga bog‘liq bo‘lgan maksimal adsorbsion qoplama.

B atomlari kiritish energiya darajasiga qarab IQUNTLarning birinchi va ikkinchi qatlamlarida adsorbsiyani namoyon qiladi. Qo‘shish energiyasi oshgani sayin, B atomlarining aksariyati IQUNTLarning ichki devoriga adsorbsiyalanadi. Bu jarayon birinchi qatlamdagi uglerod atomlarini almashtirish (ya'ni, doping), uglerod atomlarini tizimdan chiqarib tashlash yoki birinchi qatlamni sindirish va ikkinchi qatlamga adsorbsiya qilishni o‘z ichiga oladi. Bizning holatda, IQUNT ning ikkinchi devoriga adsorbsiya B atomlarining 6 eV energiyasidan boshlanadi. Tadqiqotimizning asosiy maqsadlaridan biri IQUNTLarning birinchi qatlamining elektr xususiyatlarining o‘zgarishini ikkinchi qatlamning xususiyatlarini o‘zgartirmasdan baholashdir. Shuning uchun biz B atomlarining turli haroratlarda IQUNTLarga adsorbsiyasi bilan bog‘liq bo‘lgan elektr xususiyatlarini (aniqrog‘i, qisman zaryad) tahlilini o‘tkazdik, ikkinchi qatlamga minimal ta‘sir ko‘rsatadigan taxminan 0-6 eV oralig‘ida energiya darajalariga e‘tibor qaratdik. Tizimga qo‘llaniladigan haroratga qarab, turli energiyalarda birinchi qatlamga adsorbsiyalangan B atomlari aniqlanadi. Xususan, bu maksimal energiyalar IQUNT(8,0)@(17,0) va IQUNT(5,5)@(10,10) uchun mos ravishda 300 K, 600 K, 900 K da 4 eV (11,50%), 5 eV (11,50%), 4 eV (9,14%) va 4 eV (9,71%) va 3 eV (10,85%), 3 eV (14,66%) (4.16-rasm, chap tomon). IQUNT nanotrubkalarining birinchi (yuqori) qatlamiga adsorbsiyalangan bor (B) atomlarining maksimal qiymatiga mos keladigan qismaniy zaryad (4.16-rasm, o‘ng tomonda) ko‘rsatilgan. Ushbu energiyaga mos keladigan maksimal qismaniy zaryad IQUNT(8,0)@(17,0) va IQUNT(5,5)@(10,10) uchun mos ravishda  $1,30e$ ,  $3,66e$ ,  $6,97e$  va  $1,94e$ ,  $4,87e$ ,  $6,16e$  ni tashkil qildi.

IQUNT (ya'ni 8,0@17,0 va 5,5@10,10) B atomlari bilan qo‘shiladi va har xil haroratga duchor bo‘ladi, so‘ngra ularning qisman zaryadlaridagi o‘zgarishlar ( $e$ ) solishtiriladi (4.1-jadval). Topilmalar shuni ko‘rsatadiki, B atomlarining doping indeksini oshirish mos keladigan natija qisman zaryadning oshishiga olib keldi. Bu natija oldingi tadqiqot natijalariga mos keladi [116; 108-115]. Ikki IQUNTga maksimal adsorbsiya darajasi ( $\rho\%$ ) bo‘yicha B atomlari qo‘shiladi (doping) va qismaniy zaryad ( $e$ ) solishtiriladi.

4.1-jadval: Bor (B) atomlarining turli haroratlarda doping holati

	IQUNT (8,0)@(17,0)			IQUNT (5,5)@(10,10)		
	Qismaniy zaryad, $e$			Qismaniy zaryad, $e$		
Number B with doping	300 K	600 K	900 K	300 K	600 K	900 K
1	1.02	1.73	1.88	0.07	0.40	2.16
3	1.18	3.47	2.91	0.14	1.45	3.29
7	2.16	4.88	3.26	1.09	2.70	3.40
10	2.43	4.93	3.72	2.09	3.63	3.55
15	4.19	5.42	4.01	3.32	3.99	4.02
20	6.48	5.81	4.46	4.64	4.70	4.07

Adsorbsiya va doping holatida (300-900 K harorat uchun) IQUNT(8,0@17,0) holat uchun B atomlarining qismaniy zaryadlari mos ravishda 300 K uchun  $1,94e$  (4 eV) va  $5,97e$ , 600 K uchun  $4,87e$  (4 eV) va  $6,71e$  (2 eV), 900 K uchun  $6,97e$  (3 eV) va  $12,51e$  (4 eV),  $1,30e$ , (4 eV) ni tashkil qiladi. IQUNT(5,5)@(10,10) holati uchun mos ravishda 300 K da  $1.30e$ , (4 eV) and  $10.85e$ , 600 K uchun  $6,16e$  (2 eV) va  $13,08e$ , 900 K uchun  $6.16e$  (3 eV) and  $13.08e$  ga teng bo'ldi. Ushbu tadqiqotda C-C va B-C aloqalarining o'rtacha uzunligi mos ravishda 1,43 va 1,52 Å deb topildi, bu yuqorida aytib o'tilgan xulosani tasdiqlaydi.

Ushbu molekulyar dinamika simulyatsiyasi IQUNT(8,0)@(17,0) va IQUNT(5,5)@(10,10) da B atomlarining adsorbsiya mexanizmini samarali yoritib berdi. Simulyatsiya IQUNT(8,0)@(17,0) va IQUNT(5,5)@(10,10) da adsorbsiyalangan B atomlari tendentsiyasiga ( $\rho\%$ ) harorat omillari ta'sir qilishi aniqlandi. Xususan, 300 K, 600 K va 900 K da IQUNT(8,0)@(17,0) ning maksimal  $\rho\%$  mos ravishda 12,03%, 12,28% va 14,14%, IQUNT(5,5)@ (10,10) uchun 15,13%, 15,67% va 15,84%. Bunga qo'shimcha ravishda, tizim ichidagi zaryad taqsimoti IQUNT (birinchi va ikkinchi qatlamlar) da adsorbsiyalangan turli energiyaga ega B atomlarining adsorbsion qoplamasiga ( $\rho\%$ ) mos keladigan haroratga qarab o'zgaradi.

Umuman olganda, B atomlari konsentratsiyasining oshishi IQUNT ning musbat qismaniy zaryadlarining oshishiga olib keladi. Biroq, umumiy

ta'sirga nanotrubkalar turi, doping darajasi va tabiati, harorat kabi omillar ta'sir qiladi.

#### **IV-Bobning muhim xulosalari.**

IQUNT sirtiga bor atomlari 3 eV energiyadan 6 eV gacha oraliqda bor atomlarining birinchi qavatga adsorbsiyasi, 7-9 eV energiyadan boshlab bor atomlarining inkapsulyatsiyasi va >9 eV dan boshlab inkapsulyatsiya bilan birga doping jarayoni kuzatildi. B-C orasidagi bog'lanish uzunligi 1.4-1.56 Å oralig'ida ekanligi aniqlandi.

Xiralligi (8,0)@(17,0) va (5,5)@(10,10) IQUNTLarda turli harorat (300K, 600K, 900K) larda adsorbsiyalangan bor atomlarining konsentratsiyasi 900K haroratda yuqori bo'lishi aniqlandi. Bor konsentratsiyasining ortib borishi bilan tizimdagi musbat qisman zaryadlarning oshib borishi aniqlandi.

IQUNTning faqat birinchi qavatiga adsorbsiyalangan va doping qilingan bor atomlari nanotrubkadagi ikkinchi qavat qisman zaryadlariga ta'sir etmasligi aniqlandi.

## UMUMIY XULOSALAR

1. Xiralliklari  $(5,5)@(10,10)$  va  $(8,0)@(17,0)$  bo'lgan IQUNT larga azot atomlarini 10 eV gacha kinetik energiyada tashlanganda adsorbsiyalanish, hamda 11-18 eV energiyalar oralig'ida inkapsulyatsiya jarayoni sodir bo'lishi aniqlandi.
2. IQUNT larning xiralligi azot atomlarining nanotrubkadagi uglerod atomlaran bog'lanish uzunligiga (N-C) sezilarli ta'sir etmasligi aniqlandi. Xususan,  $(5,5)@(10,10)$  va  $(8,0)@(17,0)$  xirallikdagi nanotrubkalar uchun N-C bog'lanish uzunligi mos ravishda 1,22-1,56 Å va 1,24-1,52 Å ni tashkil etdi.
3. Tanlangan harorat qiymatlari uchun  $(5,5)@(10,10)$  xirallikdagi IQUNTda adsorbsiyalangan azot atomlarining yuqori konsentratsiyasi 600 K da hosil bo'ldi shuningdek, atom gravimetrik zichligining eng yuqori qiymati (12,4 wt.%, 1,94 MPa) aniqlandi.
4. Bor atomlarining kinetik energiyasi  $<6$  eV (B-C - 1,45 Å) bo'lganda IQUNT ning birinchi qavatiga adsorbsiyasi, 7-9 eV (B-C - 1,56 Å) oralig'ida inkapsulyatsiyasi, doping jarayoni esa  $>9$  eV (B-C - 1,53 Å) dan boshlab sodir bo'lishi aniqlandi.
5. IQUNT lar yuzasida bor atomlarining konsentratsiyasi ortishi bilan tizimdagi musbat qismaniy zaryad ortishi aniqlandi.
6. IQUNT larga bor atomlarining kichik (3-6 eV) energiyalar bilan tashlanganda nanotrubkaning tashqi qavatiga adsorbsiyalanib, ushbu jarayonda bor atomlari nanotrubkaning ikkinchi qavat qismaniy zaryadlariga ta'sir etmasligi aniqlandi.

## CHOP ETILGAN ISHLAR RO‘YXATI

### 1-Bo‘lim

1A. **Shakhnozaxon A. Muminova**, Ishmumin D. Yadgarov, Utkir B. Uljayev, Nitrogen adsorption on double-walled carbon nanotube at different temperatures: mechanistic insights from molecular dynamics simulations, East European. Journal of Physics 1, 361 (2024) (IF-1.3)

2A. **Shahnozakhon Muminova**, Kamoliddin Mehmonov, Ishmumin Yadgarov and Abror Ulukmuradov, Utkir Uljayev, Boron interaction with double-walled carbon nanotubes across temperature ranges, Modern Electronic Materials 10(3) (2024) (IF-0.7)

3A. **Ш.А. Муминова**, Д.В. Алябьев, Ф.Ф. Умаров, И.Д. Ядгаров, Изучение процессов адсорбции атомов азота двухстенной углеродной нанотрубкой в зависимости от температуры, Uzbek Journal of Physics, Vol. 26, No.1, pp. 66-69, (2024)

4A. **Shahnozaxon Mo‘minova**, O‘tkir O‘ljayev, Ishmumin Yadgarov G‘aniboy Raxmanov, Ikki qavatli uglerod nanonaycha sirtida bor atomlarining adsorbsiya jarayonini molekulyar dinamika usulida modellashtirish, O‘zbekiston milliy Universiteti Xabarлари, [3/1/1] (2024)

5A. **Mo‘minova Shahnozaxon Akbarxanovna**, Yadgarov Ishmumin Djabbarovich, O‘ljayev O‘tkir Boymamatovich, Azot atomlarining turli xil haroratdagi uglerodli nanotrubkalarga ta’siri, FarDU Ilmiy xabarlar, №5 (2023)

6A. **Ш.А. Муминова**, Ф.Ф. Умаров, Д.В. Алябьев, И.Д. Ядгаров, Адсорбция атомов азота на поверхности двуслойных углеродных нанотрубок, Uzbek Journal of Physics, Vol. 25, No. 2, pp. 39-42 (2023)

7A. **Муминова Ш.А.**, Ядгаров И.Д. Углеродли нанотрубка сиртида азот атомларининг адсорбцияси, ҚарДУ хабарлари, (5/1), 55 (2022)

### 2-Bo‘lim

8A. **Ш.А.Муминова**, А.Н.Улукмурадов, И.Д.Ядгаров, Адсорбция атомов азота на двустенных углеродных нанотрубках при разных температурах, Oral presentation at the 10<sup>th</sup> International Conference “Laser, Plasma Research and Technologies” (LaPlas-2024) March 28-31, 2024, Moscow, Russia, (2024)

9A. **Ш.А. Муминовой**, У.Б. Улжаев, И.Д. Ядгаров, Взаимодействие

атомов бора с двухслойными углеродными нанотрубками, 52-я международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, 28 мая - 30 май 2024, Москва, Россия, (2024)

10А. **Shakhnozakhon Muminova**, Ishmumin Yadgarov, Mohinur Choriyeva, Utkir Uljayev, Adsorption of boron atoms on carbon nanotubes with different temperatures, First international Conference on Low-dimensional Advanced Materials ICLODAM-24, Tashkent, 21-24-february (2024)

11А. **Mo'minova Sh. A.**, Yadgarov I.D, Qo'ldoshev A.B, Uglyerodli nanotrubka sirtida azot atomlarining adsorbsiyasi, Fizika fanining rivojida istedodli yoshlarning o'rni (RIAK-15), Toshkent, 22-23-aprel (2023)

12А. **Ш.А. Муминова**, Ф.Ф. Умаров, И.Д. Ядгаров, Адсорбция атомов азота на Поверхности двухслойных углеродных нанотрубок, IX-международная конференция «Лазерные, Плазменные Исследования и Технологии» Лаплаз-2023, Москва, Россия, (2023)

13А. **Muminova Sh.A.**, Yadgarov I.D., O'ljayev O'.B., Azot atomlarining turli xil haroratdagi uglerodli nanotrubkaga ta'siri, "Оптика ва лазер физикасининг муаммо ва истикболлари", Тошкент, 26 октябрь, (2023)

14А. Ф.Ф. Умаров, **Ш.А. Муминова**, Д.В. Алябьев, И.Д. Ядгаров, Взаимодействие атомов бора с двухслойными углеродными нанотрубками, 52-я международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, 30 мая - 1 июня 2023, Москва, Россия

15А. **Sh.A. Muminova**, O'.B. O'ljayev, I.D. Yadgarov, Bor atomlarining ikki qavatli uglerodli nanotrubka bilan o'zaro ta'siri, "II-Международная научная конференция «Современные тенденции развития физики полупроводников: достижения, проблемы и перспективы» Ташкент, 2022 г., 27-28 декабрь

16А. **Ш.А. Муминова**, И.Д. Ядгаров, У.Б. Улжаев, Моделирование взаимодействия атомов азота на поверхности углеродных нанотрубок, Материалы международного форума «ФИЗИКА-2022», Наманган, 4-5-октябрь (2022)

17А. **SH.A.Muminova**, I.D.Yadgarov, A.A.Xolmatov, Azot atomlarining

uglerodli nanotrubka sirtiga a'sir jarayonini modellashtirish, "Energetika sohasini rivojlantirishda muqobil energiya manbalarining roli" mavzusida vazirlik miqyosida ilmiy-amaliy konferensiya materiallari to'plami, Namangan shahri 28-29 aprel 2022 yil

## ADABIYOTLAR RO‘YXATI

- [1] W. Merchan-Merchan, A. V. Saveliev, L. Kennedy, and W. C. Jimenez, Combustion synthesis of carbon nanotubes and related nanostructures, *Progress in Energy and Combustion Science* **36**, 696 (2010).
- [2] L. E. Jones and P. A. Thrower, Influence of boron on carbon fiber microstructure, physical properties, and oxidation behavior, *Carbon* **29**, 251 (1991).
- [3] A. Sahu, R. Dosi, C. Kwiatkowski, S. Schmal, and J. Poler, Advanced Polymeric Nanocomposite Membranes for Water and Wastewater Treatment: A Comprehensive Review, *Polymers* **15**, 540 (2023).
- [4] A. Ali, S. S. Rahimian Koloor, A. H. Alshehri, and A. Arockiarajan, Carbon nanotube characteristics and enhancement effects on the mechanical features of polymer-based materials and structures – A review, *Journal of Materials Research and Technology* **24**, 6495 (2023).
- [5] U. O. Aigbe and O. A. Osibote, Carbon derived nanomaterials for the sorption of heavy metals from aqueous solution: A review, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* **16**, 100578 (2021).
- [6] L. Burtscher, Electrical and mechanical properties of carbon nanotubes, (n.d.).
- [7] J. M. de Albornoz-Caratozzolo and F. Cervantes-Sodi, Chiraltube, rolling 2D materials into chiral nanotubes, *Nanoscale Advances* **6**, 79 (2024).
- [8] A. Kukovecz, G. Kozma, and Z. Kónya, *Multi-Walled Carbon Nanotubes*, in *Springer Handbook of Nanomaterials* (2013), pp. 147–188.
- [9] L. Hassan, B. Martincigh, B. Omondi, and V. Nyamori, Advances in carbon nanotubes as efficacious supports for palladium-catalysed carbon–carbon cross-coupling reactions, *Journal of Materials Science* **52**, (2017).
- [10] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, and M. J. Heben, Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes, *Nature* **386**, 6623 (1997).

- [11] K. E. Moore, D. D. Tune, and B. S. Flavel, Double-Walled Carbon Nanotube Processing, *Advanced Materials* **27**, 3105 (2015).
- [12] C. Shen, A. H. Brozena, and Y. Wang, Double-walled carbon nanotubes: Challenges and opportunities, *Nanoscale* **3**, 503 (2011).
- [13] L. G. Bulusheva, Y. V. Fedoseeva, E. Flahaut, J. Rio, C. P. Ewels, V. O. Koroteev, G. Van Lier, D. V. Vyalikh, and A. V. Okotrub, Effect of the fluorination technique on the surface-fluorination patterning of double-walled carbon nanotubes, *Beilstein J Nanotechnol* **8**, 1688 (2017).
- [14] Y. Li, K. Wang, J. Wei, Z. Gu, Z. Wang, J. Luo, and D. Wu, Tensile properties of long aligned double-walled carbon nanotube strands, *Carbon* **43**, 31 (2005).
- [15] M. Soto, T. A. Boyer, S. Biradar, L. Ge, R. Vajtai, A. Elías-Zúñiga, P. M. Ajayan, and E. V. Barrera, Effect of interwall interaction on the electronic structure of double-walled carbon nanotubes, *Nanotechnology* **26**, 165201 (2015).
- [16] D. Silambarasan, V. J. Surya, V. Vasu, and K. Iyakutti, Experimental investigation of hydrogen storage in single walled carbon nanotubes functionalized with borane, *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 3574 (2011).
- [17] Y. Tison et al., Identification of Nitrogen Dopants in Single-Walled Carbon Nanotubes by Scanning Tunneling Microscopy, *ACS Nano* **7**, 7219 (2013).
- [18] L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, E. Flahaut, I. P. Asanov, P. N. Gevko, V. O. Koroteev, Yu. V. Fedoseeva, A. Yaya, and C. P. Ewels, Bromination of Double-Walled Carbon Nanotubes, *Chem. Mater.* **24**, 2708 (2012).
- [19] S. H. De Paoli Lacerda, J. Semberova, K. Holada, O. Simakova, S. D. Hudson, and J. Simak, Carbon Nanotubes Activate Store-Operated Calcium Entry in Human Blood Platelets, *ACS Nano* **5**, 5808 (2011).
- [20] D. Xia, Y. Luo, Q. Li, Q. Xue, X. Zhang, C. Liang, and M. Dong, Extracting the inner wall from nested double-walled carbon nanotube by platinum nanowire: molecular dynamics simulations, *RSC Adv.* **7**, 39480 (2017).

- [21] D. Liu, L. Shi, Q. Dai, X. Lin, R. Mehmood, Z. Gu, and L. Dai, Functionalization of carbon nanotubes for multifunctional applications, *Trends in Chemistry* **6**, 186 (2024).
- [22] M. V. Kharlamova, M. Paukov, and M. G. Burdanova, Nanotube Functionalization: Investigation, Methods and Demonstrated Applications, *Materials (Basel)* **15**, 5386 (2022).
- [23] R. Dubey, D. Dutta, A. Sarkar, and P. Chattopadhyay, Functionalized carbon nanotubes: synthesis, properties and applications in water purification, drug delivery, and material and biomedical sciences, *Nanoscale Adv* **3**, 5722 (n.d.).
- [24] Y. Zhou, Y. Fang, and R. P. Ramasamy, Non-Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes for Electrochemical Biosensor Development, *Sensors (Basel)* **19**, 392 (2019).
- [25] H. Wu, D. Wexler, A. R. Ranjbartoreh, H. Liu, and G. Wang, Chemical processing of double-walled carbon nanotubes for enhanced hydrogen storage, *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 6345 (2010).
- [26] W. Wei, H. Liang, K. Parvez, X. Zhuang, X. Feng, and K. Müllen, Nitrogen-doped carbon nanosheets with size-defined mesopores as highly efficient metal-free catalyst for the oxygen reduction reaction, *Angew Chem Int Ed Engl* **53**, 1570 (2014).
- [27] K.-Y. Chun, H. S. Lee, and C. J. Lee, Nitrogen doping effects on the structure behavior and the field emission performance of double-walled carbon nanotubes, *Carbon* **47**, 169 (2009).
- [28] W. J. Lee, U. N. Maiti, J. M. Lee, J. Lim, T. H. Han, and S. O. Kim, Nitrogen-doped carbon nanotubes and graphene composite structures for energy and catalytic applications, *Chem. Commun.* **50**, 6818 (2014).
- [29] P. Ayala et al., Tailoring N-Doped Single and Double Wall Carbon Nanotubes from a Nondiluted Carbon/Nitrogen Feedstock, *J. Phys. Chem. C* **111**, 2879 (2007).
- [30] H. Liu, Y. Liu, and D. Zhu, Chemical doping of graphene, *J. Mater. Chem.* **21**, 3335 (2011).
- [31] Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties | *Nano Letters*. (2012)

- [32] P. P. Sharma, J. Wu, R. M. Yadav, M. Liu, C. J. Wright, C. S. Tiwary, B. I. Yakobson, J. Lou, P. M. Ajayan, and X.-D. Zhou, Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays for High-Efficiency Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>: On the Understanding of Defects, Defect Density, and Selectivity, *Angew Chem Int Ed Engl* **54**, 13701 (2015).
- [33] E. N. Nxumalo and N. J. Coville, Nitrogen Doped Carbon Nanotubes from Organometallic Compounds: A Review, *Materials* **3**, 2141 (2010).
- [34] F. Villalpando-Paez et al., Synthesis and characterization of long strands of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters* (2006).
- [35] R. Czerw et al., Identification of Electron Donor States in N-Doped Carbon Nanotubes, *Nano Lett.* **1**, 457 (2001).
- [36] Effects of Doping Nitrogen Atoms on the Structure and Electronic Properties of Zigzag Single-Walled Carbon Nanotubes through First-Principles Calculations – IOPscience. (2014)
- [37] Active Sites of Nitrogen-Doped Carbon Materials for Oxygen Reduction Reaction Clarified Using Model Catalysts | Science, (2021)
- [38] Ab Initio Study of Boron- and Nitrogen-Doped Graphene and Carbon Nanotubes Functionalized with Carboxyl Groups | Request PDF, Ab Initio Study of Boron and Nitrogen-Doped Graphene and Carbon Nanotubes Functionalized with Carboxyl Groups, (2018)
- [39] M. Terrones, A. Jorio, M. Endo, A. M. Rao, Y. A. Kim, T. Hayashi, H. Terrones, J.-C. Charlier, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, New direction in nanotube science, *Materials Today* **7**, 30 (2004).
- [40] M. Terrones, Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes, *Annual Review of Materials Research* **33**, 419 (2003).
- [41] CVD Growth of Single-walled B-doped Carbon Nanotubes - *Physica Status Solidi (b)* - Wiley Online Library, (2008)
- [42] Doping Graphene with Boron: A Review of Synthesis Methods, Physicochemical Characterization, and Emerging Applications, (2018)
- [43] M. Ni, L. Huang, L. Guo, and Z. Zeng, Hydrogen storage in Li-doped charged single-walled carbon nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 3546 (2010).

- [44] S. Murugesan and B. Viswanathan, Hydrogen storage in boron substituted carbon nanotubes, *Carbon* **45**, 1628 (2007).
- [45] M. Terrones, A. G. Souza Filho, and A. M. Rao, Doped carbon nanotubes: Synthesis, characterization and applications, *Carbon Nanotubes* 531 (2008).
- [46] S. V. Sawant, A. W. Patwardhan, J. B. Joshi, and K. Dasgupta, Boron doped carbon nanotubes: Synthesis, characterization and emerging applications – A review, *Chemical Engineering Journal* **427**, 131616 (2022).
- [47] Band Structure of Boron Doped Carbon Nanotubes, Band structure of boron doped carbon nanotubes, (2014)
- [48] J. Saloni, W. Kołodziejczyk, S. Roszak, D. Majumdar, G. Hill, and J. Leszczynski, Local and Global Electronic Effects in Single and Double Boron-Doped Carbon Nanotubes, *Journal of Physical Chemistry C - J PHYS CHEM C* **114**, (2010).
- [49] G. Keru, P. G. Ndungu, and V. O. Nyamori, Effect of boron concentration on physicochemical properties of boron-doped carbon nanotubes, *Materials Chemistry and Physics* **153**, 323 (2015).
- [50] W. Han, Y. Bando, K. Kurashima, and T. Sato, Synthesis of boron nitride nanotubes from carbon nanotubes by a substitution reaction, *Applied Physics Letters* **73**, 3085 (1998).
- [51] C. F. Chen, C. L. Tsai, and C. L. Lin, The characterization of boron-doped carbon nanotube arrays, *Diamond and Related Materials* **12**, 1500 (2003).
- [52] Influence of the Gas Composition on the Synthesis of Boron-Doped Carbon Nanotubes by ECR-CVD, (2016)
- [53] Ab Initio Study of Doped Carbon Nanotube Sensors, (2014)
- [54] S. V. Boroznin, Carbon nanostructures containing boron impurity atoms: synthesis, physicochemical properties and potential applications, *Modern Electronic Materials* **8**, 1 (2022).
- [55] Amperometric Glucose Biosensor Based on Boron-Doped Carbon Nanotubes Modified Electrode, (2016)
- [56] L. Yang, S. Jiang, Y. Zhao, L. Zhu, S. Chen, X. Wang, Q. Wu, J. Ma, Y. Ma, and Z. Hu, Boron-doped carbon nanotubes as metal-free

- electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Angew Chem Int Ed Engl* **50**, 7132 (2011).
- [57] Y. Lin, S. Wu, W. Shi, B. Zhang, J. Wang, Y. A. Kim, M. Endo, and D. S. Su, Efficient and highly selective boron-doped carbon materials-catalyzed reduction of nitroarenes, *Chem. Commun.* **51**, 13086 (2015).
- [58] M. Ramadoss, Three-dimensional Ni/Ni<sub>3</sub>Fe embedded boron-doped carbon nanotubes nanochain frameworks as highly efficient and durable electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *Journal of Power Sources* **451**, (2020).
- [59] P. Ai, M. Tan, N. Yamane, G. Liu, R. Fan, G. Yang, Y. Yoneyama, R. Yang, and N. Tsubaki, Synergistic Effect of a Boron-Doped Carbon-Nanotube-Supported Cu Catalyst for Selective Hydrogenation of Dimethyl Oxalate to Ethanol, *Chemistry* **23**, 8252 (2017).
- [60] H. Muramatsu, C.-S. Kang, K. Fujisawa, J. H. Kim, C.-M. Yang, J. H. Kim, S. Hong, Y. A. Kim, and T. Hayashi, Outer Tube-Selectively Boron-Doped Double-Walled Carbon Nanotubes for Thermoelectric Applications, *ACS Appl. Nano Mater.* **3**, 3347 (2020).
- [61] A. Adekunle, An improved logic design simulator, 334 (2019).
- [62] D. P. Kroese, T. Brereton, T. Taimre, and Z. I. Botev, Why the Monte Carlo method is so important today, *WIREs Computational Stats* **6**, 386 (2014).
- [63] B. J. Alder and T. E. Wainwright, Phase Transition for a Hard Sphere System, *The Journal of Chemical Physics* **27**, 1208 (1957).
- [64] T. van Mourik, M. Bühl, and M.-P. Gaigeot, Density functional theory across chemistry, physics and biology, *Philos Trans A Math Phys Eng Sci* **372**, 20120488 (2014).
- [65] K. Vanommeslaeghe, O. Guvench, and A. D. MacKerell, Molecular Mechanics, *Curr Pharm Des* **20**, 3281 (2014).
- [66] A. Hospital, J. R. Goñi, M. Orozco, and J. L. Gelpí, Molecular dynamics simulations: advances and applications, *Adv Appl Bioinform Chem* **8**, 37 (2015).
- [67] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, Molecular dynamics with coupling to an external bath, *The Journal of Chemical Physics* **81**, 3684 (1984).

- [68] A. Bartok, Gaussian Approximation Potential: an interatomic potential derived from first principles Quantum Mechanics, (2010).
- [69] A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard, ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons, *J. Phys. Chem. A* **105**, 9396 (2001).
- [70] Y. Zhang, X. Liu, A. C. T. van Duin, X. Lu, and E. J. Meijer, Development and validation of a general-purpose ReaxFF reactive force field for earth material modeling, *The Journal of Chemical Physics* **160**, 094103 (2024).
- [71] A. P. Thompson et al., LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales, *Computer Physics Communications* **271**, 108171 (2022).
- [72] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [73] Q. Wei, X. Tong, G. Zhang, J. Qiao, Q. Gong, and S. Sun, Nitrogen-Doped Carbon Nanotube and Graphene Materials for Oxygen Reduction Reactions, *Catalysts* **5**, 1574 (2015).
- [74] U. B. Uljaev, S. A. Muminova, and I. D. Yadgarov, Nitrogen Adsorption on Double-Walled Carbon Nanotube at Different Temperatures: Mechanistic Insights from Molecular Dynamics Simulations, *East European Journal of Physics* **1** (2024).
- [75] and, Simulation Study of the Electron and Hole Transport in a CNTFET, *Commun. Theor. Phys.* **59**, 121 (2013).
- [76] S. Suzuki, *Physical and Chemical Properties of Carbon Nanotubes* (InTech, 2013).
- [77] Effect of chemical modification on electronic transport properties of carbyne, (2014)
- [78] D. C. Higgins, D. Meza, and Z. Chen, Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as Platinum Catalyst Supports for Oxygen Reduction Reaction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, (n.d.).
- [79] A. Sadek, C. Zhang, Z. Hu, J. Partridge, D. G. Mcculloch, W. Wlodarski, and K. Kalantar-zadeh, Uniformly Dispersed Pt–Ni Nanoparticles on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Hydrogen Sensing, *Journal of Physical Chemistry* **114**, (2009).

- [80] D. Sebastián, M. Nieto-Monge, S. Pérez Rodríguez, E. Pastor, and M. Lázaro, Nitrogen Doped Ordered Mesoporous Carbon as Support of PtRu Nanoparticles for Methanol Electro-Oxidation, *Energies* **11**, 831 (2018).
- [81] H. Wu, D. Wexler, and H. Liu, Effects of different palladium content loading on the hydrogen storage capacity of double-walled carbon nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, 5686 (2012).
- [82] F. R. Garcia-Garcia, J. Alvarez-Rodriguez, I. Rodriguez-Ramos, and A. Guerrero-Ruiz, The use of carbon nanotubes with and without nitrogen doping as support for ruthenium catalysts in the ammonia decomposition reaction, *Carbon* **48**, (2009).
- [83] J. Zhang, J. Lei, R. Pan, C. Leng, Z. Hu, and H. Ju, In situ assembly of gold nanoparticles on nitrogen-doped carbon nanotubes for sensitive immunosensing of microcystin-LR, *Chem. Commun.* **47**, 668 (2010).
- [84] L. Bai and Z. Zhou, Computational study of B- or N-doped single-walled carbon nanotubes as NH<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> sensors, *Carbon* **45**, 2105 (2007).
- [85] D. R. Kauffman and A. Star, Carbon Nanotube Gas and Vapor Sensors, *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 6550 (2008).
- [86] Y. Zhang, J. Zhang, and D. S. Su, Substitutional Doping of Carbon Nanotubes with Heteroatoms and Their Chemical Applications, *ChemSusChem* **7**, 1240 (2014).
- [87] T. Koretsune and S. Saito, Electronic structures and three-dimensional effects of boron-doped carbon nanotubes, *Science and Technology of Advanced Materials* **9**, 044203 (2008).
- [88] J. D. Correa, E. Florez, and M. E. Mora-Ramos, Ab initio study of hydrogen chemisorption in nitrogen-doped carbon nanotubes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 25663 (2016).
- [89] K. Chenoweth, A. C. T. Van Duin, and W. A. Goddard, ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation, *J. Phys. Chem. A* **112**, 1040 (2008).
- [90] G. Chen, S. Bandow, E. R. Margine, C. Nisoli, A. N. Kolmogorov, V. H. Crespi, R. Gupta, G. U. Sumanasekera, S. Iijima, and P. C. Eklund,

- Chemically Doped Double-Walled Carbon Nanotubes: Cylindrical Molecular Capacitors, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 257403 (2003).
- [91] J. Sun, P. Liu, M. Wang, and J. Liu, Molecular Dynamics Simulations of Melting Iron Nanoparticles with/without Defects Using a Reaxff Reactive Force Field, *Sci Rep* **10**, 3408 (2020).
- [92] G. Bussi, D. Donadio, and M. Parrinello, Canonical sampling through velocity rescaling, *The Journal of Chemical Physics* **126**, 014101 (2007).
- [93] D. Ugarte, A. Châtelain, and W. A. De Heer, Nanocapillarity and Chemistry in Carbon Nanotubes, *Science* **274**, 1897 (1996).
- [94] P. Ayala, W. Plank, A. Grüneis, E. Kauppinen, M. Rummeli, H. Kuzmany, and T. Pichler, A one step approach to B-doped single-walled carbon nanotubes, *Journal of materials chemistry* **18**, 5676 (2008).
- [95] U. Khalilov, A. Bogaerts, B. Xu, T. Kato, T. Kaneko, and E. C. Neyts, How the alignment of adsorbed ortho H pairs determines the onset of selective carbon nanotube etching, *Nanoscale* **9**, 1653 (2017).
- [96] X. Sha, B. Jackson, and D. Lemoine, Quantum studies of Eley–Rideal reactions between H atoms on a graphite surface, *The Journal of Chemical Physics* **116**, 7158 (2002).
- [97] J. Plank, B. Sachsenhauser, and J. de Reese, Experimental determination of the thermodynamic parameters affecting the adsorption behaviour and dispersion effectiveness of PCE superplasticizers, *Cement and Concrete Research* **40**, 699 (2010).
- [98] W. G. Hoover, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
- [99] У. Б. Улжаев, Д. В. Алябьев, И. Д. Ядгаров, and У. Б. Халилов, Моделирование взаимодействия углеродных нанотрубок с атомами водорода, «Узбекский физический журнал» **23**, 3 (2021).
- [100] Y. Rangom, X. S. Tang, and L. F. Nazar, Carbon Nanotube-Based Supercapacitors with Excellent ac Line Filtering and Rate Capability via Improved Interfacial Impedance, *ACS Nano* **9**, 7248 (2015).
- [101] Band-gap change of carbon nanotubes: Effect of small uniaxial and torsional strain, (2012).

- [102] M. Sankaran and B. Viswanathan, The role of heteroatoms in carbon nanotubes for hydrogen storage, *Carbon* **44**, 2816 (2006).
- [103] G.-X. Chen, J. Zhang, D.-D. Wang, and K. Xu, First-principles study of palladium atom adsorption on the boron- or nitrogen-doped carbon nanotubes, *Physica B-Condensed Matter* (2009).
- [104] Y.-H. Li, T.-H. Hung, and C.-W. Chen, A first-principles study of nitrogen- and boron-assisted platinum adsorption on carbon nanotubes, *Carbon* (2009).
- [105] T. Chen, Y. Chi, X. Liu, X. Xia, Y. Chen, J. Xu, and Y. Song, A Simple Method for Preparation of Highly Conductive Nitrogen/Phosphorus-Doped Carbon Nanofiber Films, *Materials (Basel)* **15**, 5955 (2022).
- [106] M. Jamshidi, M. Razmara, B. Nikfar, and M. Amiri, First principles study of a heavily nitrogen-doped (10,0) carbon nanotube, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* **103**, 201 (2018).
- [107] V. Zólyomi, J. Koltai, Á. Rusznyák, J. Kürti, Á. Gali, F. Simon, H. Kuzmany, Á. Szabados, and P. R. Surján, Intershell interaction in double walled carbon nanotubes: Charge transfer and orbital mixing, *Phys. Rev. B* **77**, 245403 (2008).
- [108] A. Green and M. Hersam, Properties and Application of Double-Walled Carbon Nanotubes Sorted by Outer-Wall Electronic Type, *ACS Nano* **5**, 1459 (2011).
- [109] M. Adamska and U. Narkiewicz, Fluorination of Carbon Nanotubes – A Review, *Journal of Fluorine Chemistry* **200**, 179 (2017).
- [110] L. Bulusheva et al., Stability of Fluorinated Double-Walled Carbon Nanotubes Produced by Different Fluorination Techniques, *Chemistry of Materials* **22**, 4197 (2010).
- [111] T.-J. Li et al., Boron-doped carbon nanotubes with uniform boron doping and tunable dopant functionalities as an efficient electrocatalyst for dopamine oxidation reaction, *Sensors and Actuators B: Chemical* **248**, 288 (2017).
- [112] M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y.-A. Kim, G. V. Lier, J.-C. Charlier, H. Terrones, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus, Atomic

Nanotube Welders: Boron Interstitials Triggering Connections in Double-Walled Carbon Nanotubes, *Nano Lett.* **5**, 1099 (2005).

- [113] J. E. Mueller, A. C. T. van Duin, and W. A. I. Goddard, Development and Validation of ReaxFF Reactive Force Field for Hydrocarbon Chemistry Catalyzed by Nickel, *J. Phys. Chem. C* **114**, 4939 (2010).
- [114] A. Sharma, A. Patwardhan, K. Dasgupta, and J. B. Joshi, Kinetic study of boron doped carbon nanotubes synthesized using chemical vapour deposition, *Chemical Engineering Science* **207**, 1341 (2019).
- [115] M. M. S. Fakhrabadi, A. Allahverdizadeh, V. Norouzifard, and B. Dadashzadeh, Effects of boron doping on mechanical properties and thermal conductivities of carbon nanotubes, *Solid State Communications* **152**, 1973 (2012).
- [116] A. K. Pyawarai, Simulating of Boron Atoms Interacting with a (10,0) Carbon Nano Tube: A DFT Study, (2020).

## MUNDARIJA

<b>KIRISH .....</b>	<b>3</b>
<b>I-BOB. IKKI QAVATLI UGLERODLI NANOTRUBKALAR VA ULARNING BOSHQA ATOMLAR BILAN O‘ZARO TA‘SIR JARAYONLARI .....</b>	<b>5</b>
1.1-§ Uglerodli nanotrubkalar va ularning turlari .....	5
1.2-§. Uglerod nanotrubkalari va ularning boshqa atomlar bilan o‘zaro ta‘sir qilish jarayonlari.....	11
1.3-§. Uglerodli nanotrubkalar va azot (N) atomlarining o‘zaro ta‘sir jarayonlari.....	15
<b>II-BOB. MODELLASHTIRISH USULLARI VA TAFSILOTLARI.....</b>	<b>28</b>
2.1-§. Modellashtirish usullari.....	28
2.2-§. Molekulyar dinamika (MD) usuli.....	33
2.3-§. Termodinamik ansambllar.....	34
2.4-§. ReaxFF ta‘sir potentsiali.....	36
2.5-§. LAMMPS dasturlash paketi.....	39
II-Bobning muhim xulosalari.....	43
<b>III-BOB. IKKI QAVATLI UGLERODLI NANOTRUBKALAR BILAN AZOT ATOMLARINING O‘ZARO TA‘SIRI JARAYONLARI.....</b>	<b>43</b>
3.1-§. Ikki qavatli uglerodli nanotrubka yuzasida azot atomlarining adsorbsiyasi.....	43
3.2-§. Azot atomlarining turli xil haroratdagi uglerodli nanotrubkalarga ta‘siri.....	50
3.3-§. IQUNT sirtida azot atomlarining adsorbsiyasiga bosim va haroratning ta‘siri.....	57
III-Bobning muhim xulosalari.....	61
<b>IV-BOB. BOR ATOMLARINING IKKI QAVATLI UGLERODLI NANOTRUBKALARDA ADSORBSIYA JARAYONI.....</b>	<b>62</b>
4.1-§. Ikki qavatli uglerodli nanotrubkalarni tadqiq qilishda termodinamik parametrlarning roli.....	62

4.2-§. Ikki qavatli uglerodli nanotrubkalarga bor atomlarining adsorbsiya va inkapsulyatsiya jarayonlari.....	68
4.3-§. IQUNTLarga bor atomlarining adsorbsiya jarayoniga haroratning ta'siri.....	73
<b>IV-Bobning muhim xulosalari.....</b>	<b>82</b>
<b>XULOSALAR.....</b>	<b>83</b>
<b>CHOP ETILGAN ISHLAR RO'YXATI.....</b>	<b>85</b>
<b>FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO'YXATI.....</b>	<b>87</b>

**MUMINOVA SHAXNOZAXON AKBARXANOVNA, YAGDAROV  
ISHMUMIN DJABBAROVICH**

**BOR VA AZOT ATOMLARINING IKKI QAVATLI UGLERODLI  
NANOTRUBKALARDA ADSORBSIYA JARAYONINI  
MODELLASHTIRISH**

**MONOGRAFIYA**

**Bosh muharrir:** Eshkarayev S. Ch.

**Texnik muharrir:** Eshqorayev S.S

**Musahhih:** Javgashev Y.J

Tasdiqnoma № 255979, 13.04.2024

Bosishga 05.12.2025 da ruxsat berilgan. Format 60x84/16.

Garnitura Times New Roman. Shartli bosma tobog‘i 6.0. Adadi 60 dona.

Buyurtma № 408

“**TERMIZ PUBLISHING CENTER**” nashriyotida tayyorlandi va chop  
etildi.

Surxondaryo viloyati, Termiz shahri, Ibn Sino ko‘chasi 38B-uy, Toshkent  
sh., "TRASTBANK" XA BANKINING BOSH OFISI, MFO: 00491,

INN: 311209934 H/R: 20208000307031406001

Telefon: +998-88-808-21-07

ISBN 978-9910-624-18-6



8860



**TERMIZ  
PUBLISHING  
CENTER**

**TERMIZ - 2025**