

# Кинетика низкотемпературной сорбции $^3\text{He}$ , $^4\text{He}$ , $\text{H}_2$ , $\text{D}_2$ , $\text{Ne}$ и $\text{N}_2$ жгутами одностенных углеродных нанотрубок. Квантовые эффекты

А.В. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелей, Н.А. Винников, Р.М. Баснукаева

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: dolbin@ilt.kharkov.ua*

И.И. Ясковец, И.Ю. Уварова, Б.А. Данильченко

*Институт физики НАН Украины, пр. Науки, 46, г. Киев, 03680, Украина*

Статья поступила в редакцию 26 июня 2013 г.

Исследована низкотемпературная кинетика сорбции и последующей десорбции газов  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{N}_2$  жгутами одностенных углеродных нанотрубок с закрытыми концами. Характерные времена процессов сорбции и десорбции совпадают в пределах погрешности эксперимента. Отжиг образца жгутов при  $500^\circ\text{C}$  существенно понизил характерные времена и изменил их температурную зависимость. Влияние отжига уменьшалось с увеличением молекулярного веса растворенного газа. При температурах ниже  $16\text{ K}$  времена сорбции  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  слабо зависели от температуры, что позволило сделать предположение о туннельном характере сорбции этих примесей жгутами нанотрубок. Влияние облучения  $\gamma$ -квантами жгутов нанотрубок на сорбцию и десорбцию водорода качественно подобно упомянутому влиянию отжига.

Досліджено низькотемпературну кінетику сорбції та наступної десорбції газів  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{N}_2$  джгутами одностінних вуглецевих нанотрубок із закритими кінцями. Характерні часи процесів сорбції і десорбції збігаються в межах помилки експерименту. Відпал зразка джгутів при  $500^\circ\text{C}$  суттєво понизив характерні часи та змінив їх температурну залежність. Вплив відпалу зменшувався зі збільшенням молекулярної ваги розчиненого газу. При температурах нижче  $16\text{ K}$  часи сорбції  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  слабо залежали від температури, що дозволило зробити припущення про тунельний характер сорбції цих домішок джгутами нанотрубок. Вплив опромінення  $\gamma$ -квантами джгутів нанотрубок на сорбцію та десорбцію водню якісно подібний згаданому впливу відпалу.

PACS: 68.43.Jk Диффузия адсорбатов, кинетика укрупнения и агрегации;  
68.43.Mn Кинетика адсорбции;  
61.46.Fg Нанотрубки.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, квантовая диффузия, кинетика сорбции.

## Введение

С момента открытия углеродные нанотрубки привлекают большой интерес как с фундаментальной, так и практической точки зрения, в частности, для хранения и изоляции газов и токсических веществ [1], разделения изотопов и ионов [2], в качестве матриц для изучения свойств одномерных объектов [3] и т.д. Одной из важнейших причин, обусловивших такой интерес, является

необычная геометрия углеродных нанотрубок. Наиболее простой является одностенная углеродная нанотрубка (ОУНТ). Она представляет собой моноатомный углеродный слой, который состоит из шестиугольных связанных углеродных ячеек (т.е. графен), свернутый в цилиндр с радиусом кривизны порядка нескольких нанометров [4]. Длина такой нанотрубки может достигать нескольких микронов (и даже миллиметров [5]), причем обычно нанотрубка завершается на концах полусферами

фуллеренов. Взаимодействие между трубками имеет ван-дер-ваальсовскую природу, в результате чего нанотрубки могут объединяться в жгуты [6]. Обычно изучаемые и производимые материалы, основанные на ОУНТ, содержат жгуты нанотрубок с диаметром трубок 1–30 нм, состоящие из 30–100 нанотрубок, организованных внутри жгута в двумерную треугольную решетку с параметром решетки ~17 нм [7]. Ввиду геометрических особенностей жгуты одностенных углеродных нанотрубок в идеальной ситуации (рис. 1) имеют предпочтительные с энергетической точки зрения места, в которых сорбция молекул примеси наиболее выгодна. При отсутствии специальной обработки нанотрубки закрыты на концах и вследствие этого во внутренние полости трубок газовые примеси не проникают [8]. Для жгутов, состоящих из закрытых одностенных нанотрубок, идентифицированы как минимум три различных типа сорбционных участков: межтрубочные каналы (interstitials channel (IC)), т.е. места внутри жгутов между тремя трубками; канавки между двумя смежными трубками на внешней поверхности жгута (grooves (G)), а также поверхность отдельных трубок, которые составляют внешнюю поверхность жгута (surface site (S)) [9]. Практически все известные методы очистки нанотрубок связаны с окислительной обработкой (смесью кислоты и окислителя, озоном и т.п. [10]). Это приводит к частичному или полному раскрытию торцов нанотрубок, а также образованию дефектов на их боковой поверхности, в результате чего доступными для сорбции становятся внутренние полости нанотрубок (interior site (I)).

Согласно результатам математического моделирования [12], наиболее предпочтительными с энергетической точки зрения местами сорбции молекул газовой примеси являются канавки между двумя соседними трубками на поверхности жгута нанотрубок (т.е. G на рис. 1). Возможность заполнения молекулами газовой примеси межтрубочных каналов в связке нанотрубок (IC) зависит от соотношения диаметра канала и эффективного диаметра молекул примеси. Из расчетов [9] следует, что в случае, если жгут состоит из трубок одинакового диаметра, только изотопы гелия и водорода, а также, возможно, неон могут проникать в IC каналы, молекулы всех других газов слишком большие, чтобы разместиться в этих узких полостях (при диаметре нанотрубок 1,38 нм и расстоянии между нанотрубками в связке 1,7 нм оценка эффективного диаметра IC каналов в жгуте приводит к значению 0,26 нм [13]). Авторы [14,15] считают, что для He, H<sub>2</sub> и Ne IC полости являются самыми привлекательными участками для адсорбции. В канавках на поверхности жгутов нанотрубок (G), а также в межтрубочных каналах (IC) молекулы примесей могут сорбироваться в виде длинных одномерных цепочек. Теоретически предсказанное [9] наличие одномерного характера локализации примесных частиц в жгутах ОУНТ было эксперимен-

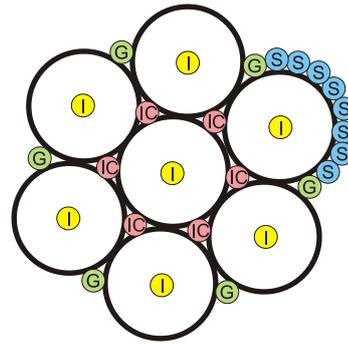


Рис. 1. Места возможной сорбции молекул газовой примеси для жгута бесконечных, открытых, одинакового диаметра углеродных нанотрубок [11]: I — внутренние полости нанотрубок; IC — межтрубочные каналы; G — канавки между смежными трубками на внешней поверхности жгута; S — внешняя поверхность жгута.

тально обнаружено путем исследований теплоемкости [16], а также методом неупругого нейтронного рассеяния [17]. Авторы работы [8] сделали предположение о невозможности проникновения в каналы (IC) гелия, водорода и неона, что вполне реально в случае, если эти каналы блокированы окислами либо другими химическими соединениями, в частности химически сорбированным водородом [17]. С другой стороны, реальные жгуты нанотрубок всегда содержат трубки различных диаметров, что приводит к появлению достаточно больших межтрубочных каналов [19].

Согласно выводам ряда теоретических работ, при низких температурах в жгутах нанотрубок, насыщенных легкими примесями (водородом и гелием), могут проявляться эффекты, связанные с квантовым поведением этих систем [20,21]. Туннельный характер поведения атомов гелия в каналах IC жгутов нанотрубок теоретически предсказан в работе [22].

В работах [23,24] экспериментально показано, что квантовые явления, возникающие в жгутах одностенных углеродных нанотрубок, допированных <sup>4</sup>He и <sup>3</sup>He, приводят к отрицательному радиальному тепловому расширению жгутов нанотрубок при низких температурах. Туннельный характер диффузии примесей изотопов гелия, водорода, неона в междоузельных полостях кристаллической решетки фуллерита обнаружен в работах [25–27]. Влияние квантовых эффектов на кинетику сорбции примесей жгутами нанотрубок ранее экспериментально исследовано не было.

В настоящей работе проведены исследования кинетики сорбции (десорбции) изотопов гелия (<sup>4</sup>He, <sup>3</sup>He), изотопов водорода (H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>), неона и азота жгутами одностенных углеродных нанотрубок. Температурный интервал исследований составлял: для изотопов гелия 4,5–290 К, для изотопов водорода 12–290 К, для неона 19–290 К и азота 51–290 К.

### Техника эксперимента

Кинетика сорбции и десорбции газов  $^4\text{He}$ ,  $^3\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{Ne}$  и  $\text{N}_2$  жгутами одностенных углеродных нанотрубок с закрытыми концами исследована методом измерения временной зависимости давления газа, находящегося в контакте с образцом нанотрубок в замкнутом объеме. Подробно методика исследований и описание экспериментального оборудования изложены в работах [11,25,26]. В качестве исходного материала был использован порошок одностенных углеродных нанотрубок (CCVD method, Cheap Tubes, USA). Согласно данным фирмы-производителя, более 90% массы порошка составляли ОУНТ, средний внешний диаметр трубок около 1,1 нм, длина нанотрубок в жгуте 5–30 мкм. Из этого порошка давлением 1,1 ГПа были спрессованы образцы, представляющие собой тонкие (0,4 мм) пластины диаметром 10 мм, вес каждой пластины около 0,07 г. До начала исследований один из образцов был помещен в измерительную ячейку и выдержан в вакууме не хуже  $10^{-4}$  Торр в течение недели для удаления газообразных примесей. С целью более эффективного удаления водяных паров ячейка трижды промывалась сухим азотом. Другой образец был ступенчато нагрет до  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в условиях динамического вакуумирования (вакуум не хуже  $10^{-3}$  Торр) в течение 8 ч. Величина ступени нагрева  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Десорбированные из образца в процессе нагрева газы сконденсированы на охлаждаемую жидким гелием поверхность измерительной системы вакуумного десорбционного газоанализатора [11], при помощи которого установлен качественный и количественный состав газовой смеси, приведенный на рис. 2 и в табл. 1. На рис. 2 видно, что нагрев образца нанотрубок в вакууме до температур выше  $200\text{ }^\circ\text{C}$  привел к десорбции из образца таких газов, как  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ . Выделение этих газов при нагреве жгутов нанотрубок объясняется термическим разложением C–O и C–O–H групп, которые, по-видимому, существовали в местах дефектов нанотрубок в исходном образце [28].

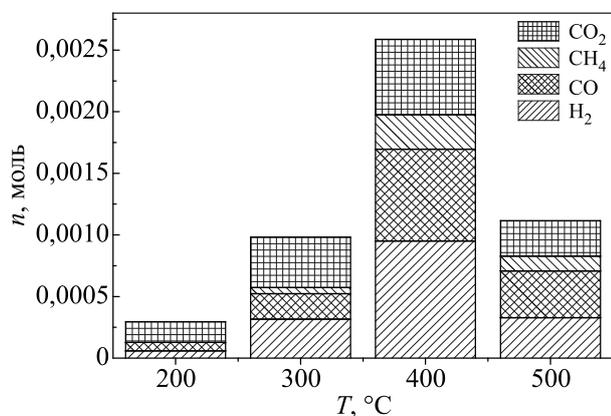


Рис. 2. Качественный и количественный состав газовой смеси, десорбированной из исходного образца углеродных нанотрубок при нагреве до  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Таблица 1. Количество примесей (в молекулах газа на 1 атом углерода), десорбированных из образца исходных ОУНТ при нагреве до  $500\text{ }^\circ\text{C}$

Тип примеси	$\text{H}_2$	$\text{CO}$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$
<i>n</i> , мол.%	0,17	0,14	0,04	0,15

Третий спрессованный из нанотрубок образец облучен  $\gamma$ -квантами кобальта-60, энергия кванта  $1,2\text{ МэВ}$ , доза облучения  $1,6 \cdot 10^7$  рад. Облучение проведено при комнатной температуре в среде водорода при давлении 1 атм.

При проведении сорбционных исследований использованы чистые газы со следующим содержанием примесей: нормальный водород чистотой 99,98% (примеси:  $\text{O}_2 \leq 0,01\%$ ,  $\text{N}_2 \leq 0,01\%$ ); дейтерий, гелий-4, гелий-3 — не более 0,002% примесей; неон чистотой 99,72% ( $\text{O}_2 \leq 0,003\%$ ,  $\text{He} \leq 0,27\%$ ,  $\text{N}_2 < 0,01\%$ ); азот чистотой 99,99% ( $\text{O}_2 < 0,001\%$ ). Насыщение образца газообразной примесью выполнялось при давлении  $\sim 1$  Торр. Во всем температурном интервале проведения исследований давление газообразной примеси в измерительной ячейке было существенно ниже давления насыщенных паров этой примеси. Такой температурный режим позволил избежать конденсации паров заметного количества примеси на поверхности образца и стенках ячейки.

Насыщение и десорбция происходили при неизменной заданной температуре образца. Изменение давления газов в замкнутом объеме ячейки с образцом ОУНТ при насыщении либо десорбции измерялось емкостным датчиком давления фирмы MKS «Baratron», погрешность измерения давления составляла не более 0,05%. После окончания процесса сорбции при каждом заданном значении температуры образца газ быстро (в течение  $\sim 1$  мин) удалялся из измерительной ячейки, после чего ячейка вновь герметизировалась, и регистрировалось изменение давления в последующем процессе десорбции газа из жгутов ОУНТ. После завершения десорбции температура образца изменялась до следующего заданного значения, и процессы насыщения и десорбции повторялись.

### Результаты и их обсуждение

Полученные нами временные зависимости изменения давления газовой примеси в ячейке с образцом ОУНТ при сорбции либо десорбции не слишком хорошо описывались экспоненциальной функцией с одним параметром (см. рис. 3). Это, по всей видимости, говорит о том, что в процессе насыщения жгутов нанотрубок происходит заполнение частицами примеси одновременно нескольких различных доступных для сорбции позиций на поверхности и внутри жгутов нанотрубок.

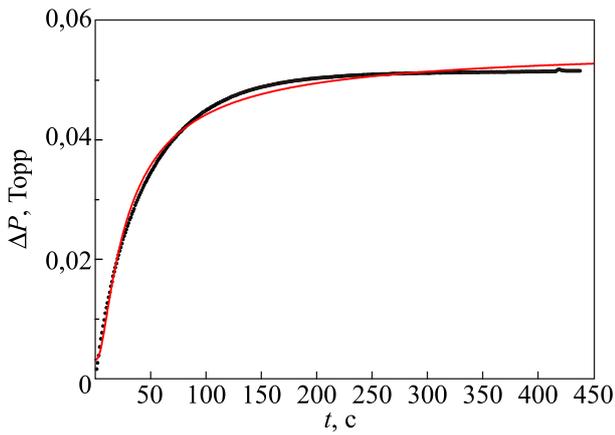


Рис. 3. Экспериментальные данные по изменению давления в процессе десорбции  $^3\text{He}$  из образца ОУНТ (символы) и их описание экспоненциальной функцией (линия) (в качестве примера приведены значения, полученные при 15 К).

нотрубок, что не противоречит результатам сорбционных исследований [29–33]. Кроме того, необходимо учесть, что, исходя из данных рамановской спектроскопии, нанотрубки в нашем образце имели различные диаметры ( $d = 1,02\text{--}1,06$  нм и  $d = 1,69\text{--}1,72$  нм [34]). Ввиду этого каналы между трубками в жгутах (ИС) также могли различаться размерами и энергиями сорбции [19]. В работе [19] делается предположение, что каналы между трубками различных диаметров в жгуте могут быть доступны даже для сорбции атомов ксенона.

Для сорбционных участков поверхности жгутов ОУНТ, имеющих близкие энергии связи с примесными частицами, характерные времена сорбции и десорбции примесей, по-видимому, близки, и разделить их вклады во временную зависимость изменения давления при помощи описания зависимости  $\Delta P(T)$  в виде суммы нескольких экспоненциальных функций не представлялось возможным. Поэтому времена сорбции (десорбции) примесей жгутами ОУНТ оценивались как половинное время (half life time,  $\tau_{1/2}$ ), т.е. время, за которое давление в ячейке достигнет арифметического среднего между начальным и конечным (равновесным) значениями. Во всех случаях характерные времена процессов сорбции и десорбции для одной и той же примеси совпадали в пределах погрешности эксперимента. На рис. 4 приведены температурные зависимости половинных времен сорбции (десорбции) изотопов гелия, изотопов водорода, неона и азота образцом ОУНТ, изготовленным из исходных нанотрубок без предварительной термической обработки (рис. 4(а)), а также образцом ОУНТ после предварительного нагрева до 500 °С в вакууме (рис. 4(б)) и образцом ОУНТ, облученным гамма-квантами (рис. 4(б)). Отметим, что во всем температурном интервале проведения исследований собственные времена установления теплового

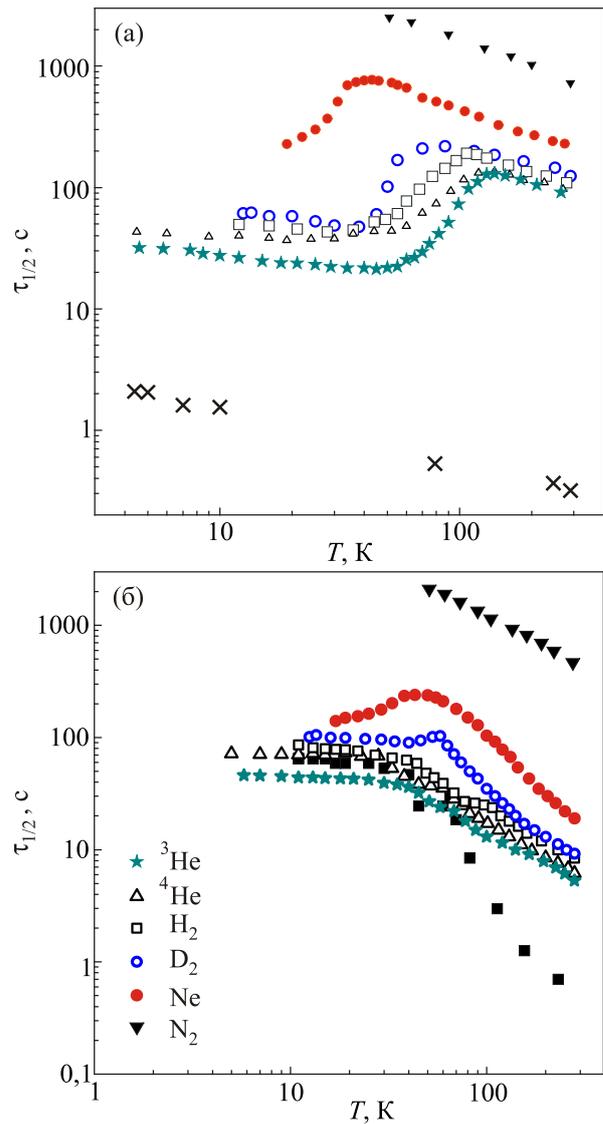


Рис. 4. Температурные зависимости половинных времен сорбции газов образцом исходных ОУНТ без предварительной термической обработки (а) и образцом ОУНТ после нагрева в вакууме до 500 °С (б). Крестики на рис. 4(а) соответствуют характерным временам установления равновесного давления в пустой измерительной ячейке. Заполненные квадраты (б) соответствуют половинным временам сорбции водорода образцом ОУНТ, облученным  $\gamma$ -квантами в среде водорода.

равновесия в газовой фазе (времена термализации) для всех использованных газов в измерительной системе были по крайней мере на порядок меньше измеренных половинных времен для всех примесей.

При понижении температуры исходного образца от 290 К времена сорбции всех исследованных примесей вначале увеличивались (рис. 4(а)). Это свидетельствует о том, что временная зависимость сорбции определяется, главным образом, термически активированной диффузией молекул. Однако при достижении определенной, зависящей от сорта газа, температуры  $T_m$  вре-

мена сорбции начинают уменьшаться при дальнейшем понижении температуры. Значения  $T_m$  уменьшаются с ростом молекулярного веса газа и соответственно с ростом энергии взаимодействия молекул газа с нанотрубками. Изменение знака температурной зависимости сорбции не наблюдается только в случае азота. Возможно, это объясняется тем, что используемая методика эксперимента не позволяет в этом случае достичь температуры  $T_m$ . При температурах ниже 13–16 К характерные времена сорбции изотопов гелия и водорода слабо зависели от температуры. Особенности температурной зависимости времен сорбции позволяют предположить, что при температурах ниже  $T_m$  доминирующим процессом диффузии, определяющим скорость сорбции (десорбции) примесей  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  и  $\text{Ne}$ , является туннелирование примесных частиц в жгутах нанотрубок. В пользу этого предположения свидетельствует также снижение температуры  $T_m$  по мере увеличения молекулярного веса примеси. Таким образом, немонотонность температурных зависимостей характерных времен сорбции примесей изотопов гелия, изотопов водорода и неона, по всей видимости, объясняется конкуренцией термоактивационного механизма диффузии, доминирующего при температурах выше  $T_m$ , и туннельного механизма диффузии, вклад которого преобладает при низких температурах. Аналогичные эффекты уже наблюдались ранее при исследовании сорбции газов в фуллерите  $\text{C}_{60}$  [26,35].

Привлекает внимание существенное различие значений и характера температурных зависимостей времен сорбции газов для исходного образца (рис. 4(а)) и образца ОУНТ после нагрева в вакууме до 500 °С (рис. 4(б)). Такое различие, видимо, объясняется тем, что при нагреве образца ОУНТ в вакууме произошло удаление из исходного образца С–О и С–О–Н групп, которые частично перекрывали возможные пути движения примесных атомов и молекул. Разрыв С–О связей при нагреве образца и удаление газообразных продуктов реакции (см. рис. 2) облегчило продвижение примесных частиц и их проникновение во внутренние полости трубок (I) и каналы между трубками в жгуте (IC), соответственно уменьшив характерные для данных процессов времена в температурном интервале 16–290 К (рис. 4).

Влияние на сорбцию облучения образца ОУНТ гамма-квантами в среде водорода качественно напоминает влияние нагрева в вакууме до 500 °С, но сильнее уменьшает характерные времена сорбции–десорбции водорода в температурном интервале 45–290 К (рис. 4(б)), в котором характерные времена десорбции для облученных нанотрубок демонстрируют более сильную температурную зависимость. Из результатов работ [17,36] следует, что облучение в среде водорода приводит к увеличению числа углеродных нанотрубок с радиационными дефектами структуры (вакансиями),

через которые молекулярный водород проникает внутрь жгутов и нанотрубок. Это приводит к ускорению сорбции и, соответственно, к уменьшению характерных времен десорбции водорода, как и в случае открытых нанотрубок. На сорбционные процессы могут также оказывать влияние содержащийся в облученном образце химически сорбированный водород [36].

Отметим, что ни нагрев образца в вакууме, ни облучение его гамма-квантами не оказывают существенного влияния на характерные времена сорбции–десорбции водорода при температурах ниже 16 К, где доминирующую роль играет туннелирование примесей.

## Выводы

Температурная зависимость характерных времен сорбции (десорбции) примесей  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  и  $\text{Ne}$  образцами жгутов одностенных углеродных нанотрубок определяется конкуренцией термоактивационного механизма диффузии примесей, доминирующего при температурах выше  $T_m$ , и туннельного механизма диффузии, вклад которого преобладает при низких температурах. Значения  $T_m$  уменьшаются с ростом молекулярного веса газа и, соответственно, с ростом энергии взаимодействия молекул газа с нанотрубками. Характерным проявлением туннельного механизма диффузии является очень слабая температурная зависимость времен сорбции указанных примесей при температурах ниже 13–16 К. В случае примеси  $\text{N}_2$  наблюдается проявление только термоактивационного механизма диффузии. Возможно, это объясняется тем, что используемая методика эксперимента не позволяет в этом случае понизить температуру до значения  $T_m$ .

Ускорение сорбции газов после отжига образца жгутов нанотрубок (при нагреве в вакууме до 500 °С), по-видимому, обусловлено удалением из исходного образца С–О и С–О–Н групп, которые могут препятствовать проникновению примесных атомов внутрь жгутов нанотрубок.

Сорбция газов также сильно ускоряется вследствие облучения образца ОУНТ гамма-квантами в среде водорода. Это, очевидно, обусловлено тем, что облучение, выбивая атомы углерода, создает дефекты (вакансии) в нанотрубках, через которые исследуемые газы проникают внутрь жгутов и внутрь нанотрубок.

Влияние на сорбцию газов нагрева образца жгутов нанотрубок в вакууме и облучения его гамма-квантами существенно ослабевает при температурах ниже 16 К, где доминирующую роль играет туннелирование примесей.

Авторы выражают признательность Национальной академии наук Украины за финансовую поддержку работы (проект 4/13-Н), проф. А.И. Прохвятилову за плодотворную дискуссию.

1. D.P. Hashim, N.T. Narayanan, J.M. Romo-Herrera, D.A. Cullen, M.G. Hahn, P. Lezzi, J.R. Suttle, D. Kelkhoff, E. Muñoz-Sandoval, S. Ganguli, A.K. Roy, D.J. Smith, R. Vajtai, B.G. Sumpter, V. Meunier, H. Terrones, M. Terrones, and P.M. Ajayan, *Sci. Rep.* **2**, Article number: 363 (2012).
2. S. Fedorov, P.V. Avramov, S.G. Ovchinnikov, and G. Kresse, *Europhys. Lett.* **63**, 254 (2003).
3. G. Stan, S.M. Gatica, M. Boninsegni, S. Curtarolo, and M.W. Cole, *Am. J. Phys.* **67**, 1170 (1999).
4. S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
5. S. Huang, X. Cai, and J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 5636 (2003).
6. S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
7. P.M. Ajayan and T.W. Ebbesen, *Rep. Prog. Phys.* **60**, 1025 (1997).
8. S. Talapatra, A.Z. Zambano, S.E. Weber, and A.D. Migone, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 138 (2000).
9. G. Stan, M. Bojan, S. Curtarolo, S.M. Gatica, and M.W. Cole, *Phys. Rev. B* **62**, 2173 (2000).
10. D.B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, and J.T. Yates, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2383 (2000).
11. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, S.N. Popov, N.I. Danilenko, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 613 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 484 (2009)].
12. A. Siber, *Phys. Rev. B* **66**, 235414 (2002).
13. S.L. Fang, A.M. Rao, P.C. Eklund, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, and R.E. Smalley, *J. Mater. Res.* **13**, 2405 (1998).
14. G. Stan, V.H. Crespi, M.W. Cole, and M. Boninsegni, *J. Low Temp. Phys.* **113**, 447 (1998).
15. G. Stan and M.W. Cole, *Surf. Sci.* **395**, 280 (1998).
16. J.C. Lasjaunias, K. Biljakovic, J.L. Sauvajol, and P. Monceau, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 025901 (2003).
17. S.O. Diallo, B. Fak, M.A. Adams, O.E. Vilches, M.R. Johnson, H. Schober, and H.R. Glyde, *Europhys. Lett.* **88**, 56005 (2009).
18. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, S.N. Popov, *ФНТ* **37**, 744 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 589 (2011)].
19. W. Shi and J.K. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 015504 (2003).
20. M.K. Kostov, M.W. Cole, J.C. Lewis, P. Diep, and J.K. Johnson, *Chem. Phys. Lett.* **332**, 26 (2000).
21. A. Siber, *Phys. Rev. B* **67**, 165426 (2003).
22. M.W. Cole, V.H. Crespi, G. Stan, C. Ebner, J.M. Hartman, S. Moroni, and M. Boninsegni, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3883 (2000).
23. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, S.N. Popov, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **36**, 797 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 635 (2010)].
24. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, S.N. Popov, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **37**, 685 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 544 (2011)].
25. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, and S.N. Popov, *Fiz. Nizk. Temp.* **36**, 1352 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 1091 (2010)].
26. A.V. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелий, Н.А. Винников, С.Н. Попов, *Письма в ЖЭТФ* **93**, 638 (2011).
27. A.V. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелий, Н.А. Винников, С.Н. Попов, *ФНТ* **38**, 1216 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 962 (2012)].
28. A. Kuznetsova, D.B. Mawhinney, V. Naumenko, J.T. Yates Jr., J. Liu, and R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **321**, 292 (2000).
29. T. Wilson, A. Tyburski, M. DePies, O. Vilches, D. Becquet, and M. Bienfait, *J. Low Temp. Phys.* **126**, 403 (2002).
30. Y.H. Kahng, R.B. Hallock, and E. Dujardin, *Phys. Rev. B* **83**, 115434 (2011).
31. T. Wilson and O. Vilches, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 975 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 732 (2003)].
32. W. Teizer, R. Hallock, E. Dujardin, and T. Ebbesen, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5305 (1999).
33. W. Teizer, R. Hallock, E. Dujardin, and T. Ebbesen, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1844 (2000).
34. Б.А. Данильченко, Н.А. Трипачко, Е.А. Войчиховская, И.А. Обухов, И.И. Ясковец, В. Sundqvist, *ФНТ* **37**, 892 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 710 (2011)].
35. A.V. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелий, Н.А. Винников, Р.М. Баснукаева, *ФНТ* **39**, 475 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 370 (2013)].
36. A.V. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелий, Н.А. Винников, И.И. Ясковец, И.Ю. Уварова, Н.А. Трипачко, Б.А. Данильченко, *ФНТ* **39**, 790 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 610 (2013)].
37. M. Calbi, F. Toigo, and M. Cole, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5062 (2001).
38. R.B. Hallock and Y.H. Kahng, *J. Low Temp. Phys.* **134**, 21 (2004).
39. Y. Ren and D.L. Price, *App. Phys. Lett.* **79**, 3684 (2001).
40. J.T. Burde and M.M. Calbi, *J. Phys. Chem. C* **111**, 5057 (2007).
41. R. Cantelli, A. Paolone, S. Roth, and U. Dettlaff, *Solid State Phenom.* **115**, 163 (2006).
42. D.S. Rawat, V. Krungleviciute, L. Heroux, M. Bulut, M.M. Calbi, and A.D. Migone, *Langmuir* **24** (23), 13465 (2008).
43. D.G. Narehood, J.V. Pearce, P.C. Eklund, P.E. Sokol, R.E. Lechner, J. Pieper, J.R.D. Copley, and J.C. Cook, *Phys. Rev. B* **67**, 205409 (2003).

Kinetics of  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{Ne}$  and  $\text{N}_2$  sorption by bundles of single-walled carbon nanotubes. Quantum effects

A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, I.I. Yaskovets, I.Yu. Uvarova, and B.A. Danilchenko

The low-temperature kinetics of sorption of  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{Ne}$  and  $\text{N}_2$  gases by bundles of single-walled carbon nanotubes with closed ends (c-SWNT)

and the subsequent desorption of these gases from the c-SWNT bundles has been investigated. The characteristic times of the sorption–desorption processes coincide within the experimental error. The prior annealing of the SWNT samples at  $T = 500$  °C reduced significantly the characteristic times and changed their temperature dependences. The effect of annealing decreased with increasing the molecular weight of the dissolved gas. Below 16 K the times of  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  sorption were only slightly dependent on temperature, which suggests a tunnel character of the sorption

of these impurities by c-SWNT bundles. The influence of irradiation of c-SWNT bundles with  $\gamma$  quanta upon  $\text{H}_2$  sorption is qualitatively similar to annealing effect.

PACS: 68.43.Jk Diffusion of adsorbates, kinetics of coarsening and aggregation;  
68.43.Mn Adsorption kinetics;  
61.46.Fg Nanotubes.

Keywords: carbon nanotubes, quantum diffusion, sorption kinetic.