

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (7,7) и (8,8) С ВНЕДРЕННЫМИ АТОМАМИ

С.А Созыкин, В.П. Бескачко

Приводятся результаты неэмпирических расчетов по теории функционала электронной плотности углеродных нанотрубок, содержащих атомы лития, натрия, магния, алюминия, кремния и хлора. Путем оптимизации геометрии в базисе 6-31G определены устойчивые положения внедренных атомов, их влияние на ширину энергетической щели между занятыми и свободными орбиталями и распределение электронной плотности в системе.

*Ключевые слова:* углеродные нанотрубки, внедренные атомы, электронная плотность, метод функционала электронной плотности.

### Введение

Существование полупроводниковых углеродных нанотрубок делает возможным прорыв в области создания элементной базы электроники нанометрового масштаба. Поскольку свойства таких элементов определяются электронной структурой валентной зоны и зоны проводимости, возможность контроля и управления параметрами зон в нанотрубках кажется весьма заманчивой. Как показывают эксперименты [1, с. 84], электрические свойства углеродных нанотрубок можно изменять, варьируя заполнением их внутренней полости. На сегодняшний день, однако, данных об электронной структуре заполненных нанотрубок совершенно недостаточно для их обобщения и систематизации. Наиболее изучен случай заполнения атомами лития - в связи с перспективой создания литий-ионных батарей нового поколения. Полученные в этих работах результаты относятся к трубкам малого радиуса (трубки (5,5) и (8,0)), где существенным взаимодействием внедренного атома со стенкой является обычное катион -  $\pi$  взаимодействие, вследствие чего внедренный атом размещается над центром шестиугольника каркаса трубки. При увеличении диаметра трубки ситуация должна измениться. Первой известной нам работой по этому поводу является статья [2]. В ней с помощью первопринципной молекулярной динамики показано, что в зависимости от диаметра трубки возможны различные варианты заполнения ее полости литием. Так, для нанотрубки (6,0) атомы лития размещаются на оси. В нанотрубке большего диаметра (5,5) внедренные атомы располагаются возле стенки, образуя цилиндрическую поверхность. Во внутреннем канале нанотрубки (7,7) имеются и атомы на оси, и цилиндрическая поверхность. По мере увеличения диаметра нанотрубки количество таких коаксиальных цилиндрических поверхностей увеличивается. К сожалению, из данной работы нельзя понять, как будет вести себя внутри «толстой» нанотрубки одиночный атом лития: обладает он устойчивым положением на оси в отсутствие «цилиндра» из атомов лития у стенки или нет. В работе [3] приводятся результаты моделирования кремниевой нанопроволоки внутри углеродной нанотрубки методами молекулярной динамики и теории функционала электронной плотности. Согласно данным этой работы ковалентных связей со стенкой кремний не образует. Эти примеры показывают, что имеющиеся данные о равновесных положениях одиночных атомов, внедренных в нанотрубки, фрагментарны и достаточно противоречивы. То же относится и к изменениям в электронной структуре нанотрубок, обусловленным таким внедрением.

В настоящей работе приводятся результаты неэмпирических расчетов углеродных нанотрубок с индексами хиральности (7,7) и (8,8), содержащих атомы лития, натрия, магния, алюминия, кремния и хлора (рис. 1). Такой выбор позволит сделать определенные заключения о влиянии на свойства системы «нанотрубка + внедренный атом» химической природы внедряемых атомов и их параметров. В частности, приводятся результаты поиска устойчивых положений внедренных атомов и анализируется их зарядовое состояние.

### Описание модели и метода моделирования

Углеродные нанотрубки могут быть одно- или многослойными, но для использования в электронных устройствах больше подходят однослойные, поскольку у них меньше разброс характеристик. Для моделирования в рамках *ab initio* методов использовались фрагменты трубок,

содержащие около десятка «колец» углеродной цепи (см. рис. 1). Оборванные углеродные связи на концах таких систем насыщались атомами водорода. Таким образом, моделируемый фрагмент нанотрубки (7,7) состоит из 192 атомов углерода и 24 атомов водорода, а нанотрубки (8,8) - из 280 и 32 атомов соответственно. Размер системы в последнем случае - предельный для имеющихся в нашем распоряжении вычислительных средств (если ориентироваться на время расчета одного варианта порядка недели). Тестовые расчеты на кластере СКИФ-Урал ЮУрГУ показали, что использовать более 40 ядер нецелесообразно, так как это не приводит к уменьшению времени расчета.

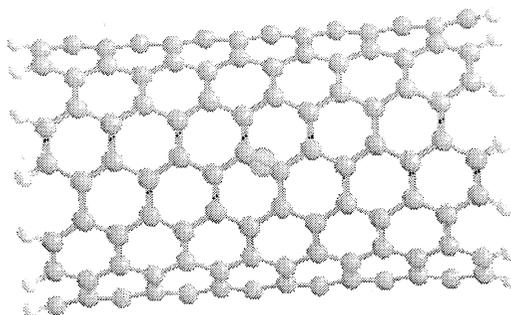


Рис. 1. Углеродная нанотрубка (7,7), содержащая атом лития

Все расчеты выполнены с помощью неэмпирического метода теории функционала электронной плотности, реализованного в квантово-химическом пакете Firefly (новое название пакета PCGAMESS) [4]. Использовался гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP и валентно-расщепленный базисный набор Попла 6-31G. При оптимизации геометрии варьировались координаты всех атомов. Процедура выполнялась до тех пор, пока максимальная компонента градиента энергии не становилась меньше 5 мэВ/нм. Такой выбор обусловлен тем, что, как оказалось, для систем с указанным выше количеством атомов лучший критерий сходимости недостижим.

Для определения устойчивых положений внедренных атомов в канале углеродных нанотрубок проводилась серия расчетов, в которой испытываемый атом вначале помещался на оси трубки, а затем на расстояниях 0,1, 0,2 и 0,3 нм от нее. После этого для каждого варианта начального размещения производилась оптимизация геометрии системы, охватывающая все ее атомы. Указанных начальных смещений было достаточно, чтобы в рассматриваемых трубках обнаружить устойчивые пристеночные положения внедренных атомов, если они существуют.

## Результаты

В ходе предварительных расчетов было обнаружено, что если рассматривать полную энергию системы как функцию расстояния внедренного атома лития или натрия до стенки нанотрубки, когда ее геометрия фиксирована, то получается обычно описываемая в литературе ситуация - минимум энергии системы соответствует положению атомов вблизи стенки (рис. 2). Для лития, например, расстояние от этого минимума до стенки составляет 0,18 нм, что хорошо согласуется с результатом работы [5] (0,19 нм).

Если же снять ограничение на степени свободы атомов каркаса, то для большинства рассмотренных нами элементов минимум полной энергии для случая локализации внедренного атома возле стенки также наблюдается, но оказывается локальным и по энергии лежит выше глобального минимума, соответствующего положению внедренного атома на оси нанотрубки.

На рис. 3 представлены сечения поверхностей одинаковой зарядовой плотности в случае локализации внедренных атомов лития, натрия и хлора на оси нанотрубки (7,7) и возле ее стенки. Электронная плотность в объеме, ограниченном изоповерхностью в 0,001 а.е. (внешний контур), включает более 98 % электронного заряда атома водорода в углеводородах и свыше 99 % для атомов в ряду от углерода до неона [6, с. 232]. Из рис. 3 видно, что помещенные на оси нанотрубки атомы незначительно изменяют ее электронную плотность.

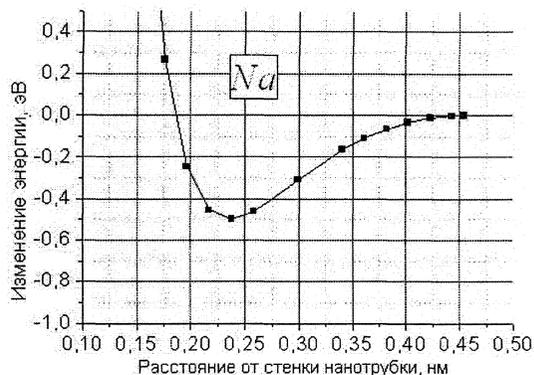
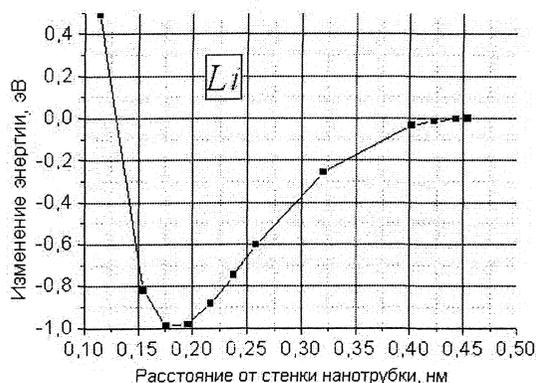


Рис. 2. Изменение полной энергии системы как функции расстояния внедренного атома от стенки нанотрубки (7,7)

Для количественной оценки величины перераспределенного заряда использовалась методика Малликена, обычно применяемая при оценке переноса заряда в углеродсодержащих системах. Вследствие конечной длины трубки в модели и присутствия атомов водорода даже в изолированной углеродной нанотрубке (без внедренных атомов) эффективный заряд атомов углерода оказывается различным. С этим связан один из использованных нами критериев определения минимальной длины моделируемой системы: при помещении атома в центр нанотрубки эффективный заряд концевых атомов углерода и водорода не должен существенно изменяться.

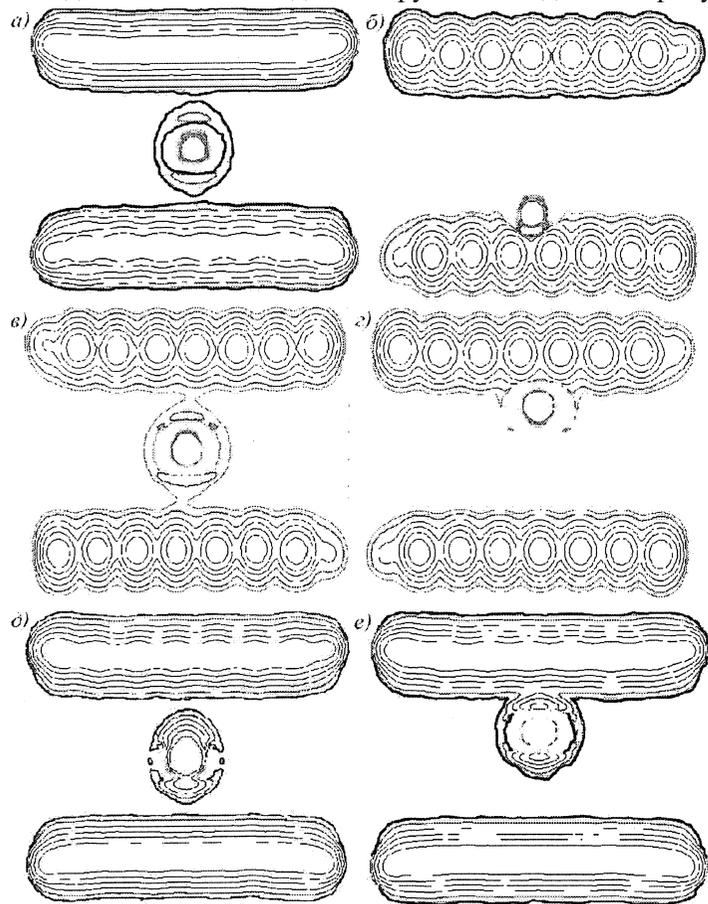


Рис. 3. Карты электронной плотности углеродной нанотрубки с внедренными атомами: а) лития (на оси), б) лития (возле стенки), в) натрия (на оси), г) натрия (возле стенки), д) хлора (на оси), е) хлора (возле стенки)

от ядра и, следовательно, связан с ним слабее. По этой причине перенос заряда с атома натрия на нанотрубку больше, чем для атома лития. Металлические свойства алюминия выражены несколько слабее, поэтому и перенос заряда составляет всего 0,666 заряда электрона. Атому хлора не хватает одного электрона на внешней оболочке. Его он заимствует от нанотрубки.

В методе молекулярных орбиталей полная волновая функция молекулы строится из волновых функций, описывающих поведение отдельных электронов в поле, создаваемом остальными электронами и всеми атомными ядрами. Каждая молекулярная орбиталь представляется линей-

Из табл. 1 видно, что для всех рассмотренных элементов, кроме хлора, в случае их локализации на оси нанотрубки перенос заряда практически отсутствует.

Таким образом, для переноса заряда с внедренного атома на нанотрубку необходимо, чтобы эти атомы находились в менее энергетически выгодной позиции - возле стенки нанотрубки. Скорее всего, эта ситуация будет реализовываться, когда все возможные положения на оси нанотрубки будут заняты другими атомами. Литий и натрий имеют по одному s-электрону на внешней оболочке. Именно его должен отдать атом типичного металла. Внешний s-электрон натрия находится дальше

ной комбинацией атомных орбиталей. Количество молекулярных орбиталей всегда больше, чем необходимо для размещения электронов. Таким образом, в молекуле присутствуют занятые и свободные орбитали, каждой из которых соответствует определенная энергия. Энергия, соответствующая наивысшей занятой молекулярной орбитали, получила название НОМО. Самой нижней по энергии свободной молекулярной орбитали соответствует уровень ЛУМО. Стоит отметить, что хотя энергетическая щель НОМО-ЛУМО не является физически наблюдаемой, относительное положение этих уровней имеет смысл.

Таблица 1

Локализация заряда на внедренных атомах (в единицах модуля заряда электрона)

Внедренный атом	На оси		Возле стенки	
	(7,7)	(8,8)	(7,7)	(8,8)
Li	0,005	-0,009	0,823	0,817
Na	0,029	-0,002	0,933	0,933
Mg	-0,009	-	-	-
Al	-0,015	-0,007	0,666	0,772
Si	-0,011	-	-	-
Cl	-0,997	-0,999	-0,983	-0,983

В табл. 2 приведены значения величины энергетической щели НОМО-ЛУМО для изученных систем. Полученные данные свидетельствуют о том, что в случае отсутствия переноса заряда, то есть практически свободных атомов, находящихся внутри нанотрубки, энергетическая щель в несколько раз меньше, чем в случае локализации этих же атомов возле стенки, сопровождающейся переносом заряда, а, следовательно, и возникновением ионной связи. Интересно, что для случая внедрения атомов магния и кремния равновесного положения этих атомов возле стенки не было обнаружено. Нанотрубки, содержащие указанные атомы на своей оси имеют величину щели НОМО-ЛУМО, сравнимую с аналогичной величиной для локализованных у стенки других атомов. Таким образом, величина щели НОМО-ЛУМО является мерой стабильности системы.

Таблица 2

Величина энергетической щели НОМО-ЛУМО (эВ)

Внедренный атом	На оси		Возле стенки	
	(7,7)	(8,8)	(7,7)	(8,8)
Li	0,656	0,509	2,095	2,038
Na	0,520	0,411	1,973	1,820
Mg	3,934	-	-	-
Al	0,512	0,302	1,954	1,763
Si	1,712	-	-	-
Cl	2,272	1,965	2,272	1,962

### Выводы

Таким образом, первая попытка систематического анализа состояний одиночных атомов, внедренных внутрь однослойных углеродных нанотрубок, показывает:

- при поиске положений равновесия необходимо учитывать деформацию каркаса трубки, возникающую вследствие внедрения атомов: в модели «жесткого» каркаса могут отсутствовать положения равновесия вблизи оси трубок, предсказываемые моделью «мягкого» каркаса для атомов лития, натрия, алюминия и хлора. Более того, эти положения являются глобальными положениями равновесия для указанных только что атомов, а также для атомов магния и кремния;

- когда внедренные атомы располагаются вблизи стенки, происходит перенос заряда на стенку от атомов металла и от стенки на внедренный атом галогена, так что связь атом-стенка становится существенно ионной. Такой перенос заряда совместно с локальной деформацией каркаса приводит к увеличению в несколько раз энергетической щели между занятыми и свободными орбиталями по сравнению с таковой для случая, когда внедренные атомы располагаются на оси.

### Литература

1. Burghard, M. Electronic and vibrational properties of chemically modified single-wall carbon nanotubes / M. Burghard // Surface science reports. - 2005. - Т. 58. - С 1-109.
2. Zhao, M. Diffusion and condensation of lithium atoms in single-walled carbon nanotubes / M. Zhao, Y. Xia, L. Mei // Physical review B. - 2005. - Т. 71. - С 165413.
3. Nishio, K. Formation of silicon-fullerene-linked nanowires inside carbon nanotubes: A molecular-dynamics and first-principles study / K. Nishio, T. Ozaki, T. Morishita, M. Mikami // Physical review B. - 2008. - Т. 77. - С 201401R.
4. Granovsky, A. A. Firefly version 7.1.G, [http:// www.classic.chem.msu.su/gran/flrefly/-index.html](http://www.classic.chem.msu.su/gran/flrefly/-index.html)
5. Interaction and concerted diffusion of lithium in a (5,5) carbon nanotube / M. Khantha, N.A. Cordero, J.A. Alonso, M. Cawkwell, L.A. Girifalco // Physical review B. - 2008. - Т. 78. - С 115430.
6. Бейдер, Р. Атомы в молекулах: квантовая теория / Р. Бейдер. - М.: Мир, 2001. - 532 с.

Поступила в редакцию 17 марта 2010 г.

## INTERACTION OF CARBON NANOTUBES (7,7) AND (8,8) WITH EMBEDDED ATOMS

The paper presents the results of *ab initio* modeling of carbon nanotubes «armchair» (7,7) and (8,8) containing atoms of lithium, sodium, magnesium, aluminum, silicon and chlorine with the density functional theory using the code Firefly. We have made calculations of the stable positions of interstitial atoms, their influence on the energy gap between the occupied and unoccupied orbitals and electron density distribution in the systems.

*Keywords: carbon nanotubes, embedded atoms, density of electrons, the density functional theory.*

**Созыкин Сергей Анатольевич** - студент, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

**Sozykin Sergey Aimitolevich** - student, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

e-mail: [sergey.sozykin@gmail.ru](mailto:sergey.sozykin@gmail.ru)

**Beskachko Valeriy Petrovich** - Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

**Бескачко Валерий Петрович** - профессор, доктор физико-математических наук, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.