

# Электронная структура углеродных нанотрубок с инкапсулированными атомами Li, Na, Al, Si и Cl

С.А. Созыкин, В.П. Бескачко

*Южно-Уральский государственный университет, Челябинск  
sergey.sozykin@gmail.com*

## Введение

В настоящее время свойства индивидуальных нанотрубок хорошо изучены экспериментально и теоретически. На нынешнем этапе исследований все большее внимание уделяется их взаимодействию с возможным окружением и, в частности, эффектам, связанным с заполнением их полости атомными и молекулярными системами различной природы. Исследования нанотрубок, содержащих фуллерены [1], органические молекулы [2-3], аморфные материалы [4-11] и газы [12], показали, что состояния  $\pi$  орбиталей нанотрубок очень чувствительны к изменению химического окружения, что дает возможность влиять на их электронную структуру, варьируя заполнением внутренней полости. Имеющиеся данные, однако, фрагментарны даже для простейшего случая, когда внутри нанотрубки находятся изолированные (взаимодействующие со стенкой нанотрубки, но не друг с другом) атомы. Расчеты выполнены лишь для нескольких элементов периодической системы Менделеева и нередко с использованием упрощенных моделей, не позволяющих надеяться на получение надежных результатов. По этой причине представляется целесообразным систематическое изучение строения и свойств углеродных нанотрубок, содержащих внедренные изолированные атомы разного рода, с применением *ab initio* методов квантовой химии. В настоящей работе сообщается о первых результатах такого исследования для пяти элементов из разных групп и периодов таблицы Менделеева.

## Описание модели и метода моделирования

Рассматривалась кресловидная углеродная нанотрубка с индексами хиральности (7,7) (диаметр 0.95 нм) длиной 1.6 нм (14 «колец») (рис. 1), содержащая изолированные атомы лития, натрия, алюминия, кремния и хлора. Атомный радиус лития (расстояние от ядра до точки, где электронная плотность внешних оболочек достигает максимума) равен 0.167 нм, а в ряду от натрия до хлора атомные радиусы уменьшаются более чем в два раза: от 0,190 нм (Na) до 0,079 нм (Cl). Внутренний радиус нанотрубки, оцененный по углеродному скелету, составляет 0.47 нм, а характерный радиус полости, в которой практически отсутствуют электроны скелета (их плотность менее  $1 |e|/\text{нм}^3$ , где  $e$  – заряд электрона) около 0.24 нм. Таким образом, при помещении внутрь полости указанные атомы либо не касаются стенки нанотрубки, либо незначительно изменяют ее электронную плотность. Однослойная кресловидная нанотрубка (7,7) имеет поворотную ось симметрии седьмого порядка, но в данном случае это несущественно, поскольку методика моделирования должна допускать смещения внедренного атома с оси нанотрубки и обнаруживать взаимодействия между этим атомом и стенкой трубки, нарушающие эту симметрию. Другим требованием к объекту моделирования является большой линейный размер системы, позволяющий избежать влияния на результаты расчета атомов водорода, которые восстанавливают оборванные связи на концах нанотрубки.

Наши расчеты основаны на первопринципной теории функционала электронной плотности. Мы выбрали гибридную трехпараметрическую поправку B3LYP [13] для обменно-корреляционного функционала. Использовался валентно-расщепленный базисный набор Попла 6-31G. С вычислительной точки зрения трудоемкость решения такой задачи оценивается как  $n^3$ , где  $n$  – число атомов в модели. Моделирование проводилось с помощью квантово-химического пакета PCGAMESS [14] на кластере СКИФ-

Урал Южно-Уральского государственного университета, который состоит из 166 лезвий. Каждое лезвие содержит два процессора Intel Xeon E5472 (4 ядра по 3.0 GHz). Пиковая производительность кластера составляет 16 TFlops.

### Эффективность параллельных расчетов пакетом PC GAMESS

Для определения эффективности загрузки используемого вычислительного комплекса при расчете моделей нанотрубок различного размера были определены такие показатели как ускорение и эффективность. Расчеты были проведены для моделей из 48, 64, 88, 196 атомов углерода. Элемент нанотрубки конечной длины – органическая молекула, содержащая атомы углерода (собственно нанотрубка) и водорода (вводится для заполнения оборванных связей на концах нанотрубки). Поэтому полученные данные можно отнести расчетам произвольных органических молекул вообще. Пакет PCGAMESS может работать в разных режимах, однако для определения параметров эффективности наиболее подходит расчет свойств при фиксированной геометрии системы (RUNTYP = ENERGY).

Ускорение, получаемое при использовании параллельного алгоритма для  $p$  процессоров по сравнению с последовательным вариантом вычислений, определяется величиной

$$S_p(n) = T_1(n)/T_p(n),$$

где  $T_1$  – время последовательного решения задачи,  $T_p$  – время выполнения задачи на  $p$  процессорах. Величина  $n$ , как и выше, есть количество атомов в модели. Она используется для параметризации вычислительной сложности решаемой задачи.

Эффективность вычислений определяется выражением

$$E_p(n) = S_p(n)/p.$$

Эта величина характеризует среднюю долю времени выполнения параллельного алгоритма, в течении которого процессоры реально используются для решения задачи.

По результатам тестовых расчетов указанных выше моделей углеродных нанотрубок были получены зависимости характеристик эффективности работы пакета PCGAMESS. Результаты представлены на рис. 2. Графики свидетельствуют о том, что максимальные ускорение и эффективность достигаются на системе из 64 атомов углерода. Таким образом, для решения задач типа обсуждаемой в данной работе, достаточно использовать 4 лезвия. В зависимости от начального приближения для оптимизации геометрии требуется от 1 (если данные соответствуют равновесной конфигурации) до 100 итераций. Для нанотрубок с внедренным атомом на оси расчет на двух лезвиях занимает порядка двух суток, так как конфигурация мало отличается от идеальной оптимизированной нанотрубки. При смещении внедренного атома с оси он существенно влияет на расположение атомов и в стенке нанотрубки. В этом случае система приходит в равновесное состояние после пяти суток расчета. Как показывает опыт, за приемлемое время можно провести оптимизацию геометрии системы из трехсот неэквивалентных атомов углерода.

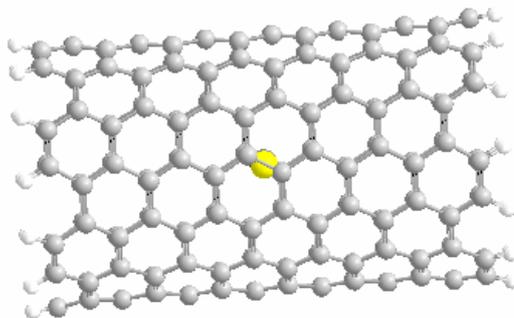


Рисунок 1. Углеродная нанотрубка (7,7), содержащая атом лития.

## Результаты и их обсуждение

В связи с перспективами использования заполненных литием углеродных нанотрубок в литий – ионных батареях, они интенсивно изучались как теоретически, так и экспериментально. *Ab initio* квантово-химическими методами установлено, что атомы лития располагаются на расстоянии около от 0.15 до 0.22 нм (для различных методов моделирования и хиральностей нанотрубок) от центра шестиугольника стенки нанотрубки [15-18]. Однако, в работе [16], где изучалось расположение большого количества атомов лития, показано, что в нанотрубке (7,7) они располагаются как на расстоянии 0.2 нм от стенки (образуя цилиндрическую поверхность) так и на ее оси. Авторы работы не указали, является ли устойчивость положения атомов лития на оси нанотрубки следствием наличия «цилиндра» атомов лития, или данное расположение отвечает минимуму полной энергии и в случае, когда такой «цилиндр» отсутствует.

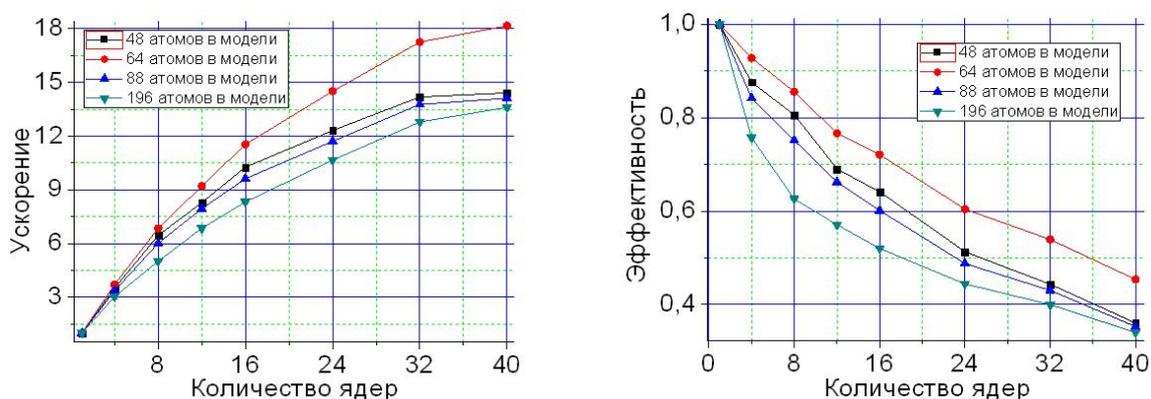


Рисунок 2. Зависимость эффективности и ускорения от количества используемых ядер.

Для выяснения происхождения этой стабильной конфигурации были выполнены следующие расчеты. На первом этапе проводилась оптимизация геометрии идеальной нанотрубки. Затем выполнялись две серии расчетов: в первой дополнительный атом помещался в геометрический центр системы, во второй – на расстоянии 0.1 нм от него в направлении середины связи C-C направленной под углом  $30^{\circ}$  к оси нанотрубки (рис. 1). Затем вновь проводилась оптимизация геометрии. Все степени свободы нанотрубки предполагались свободными. Как показали расчеты, обе системы имеют минимальную энергию, когда атом лития расположен на оси нанотрубки. Это положение равновесия находится на расстоянии 0,062 нм от традиционно указываемого в статьях положения максимума энергии на оси нанотрубки. Для того чтобы выяснить, какому положению отвечает глобальный минимум энергии была определена зависимость полной энергии от расстояния до центра гексагона стенки нанотрубки (перпендикулярно оси нанотрубки) (рис. 3). Полученное положение минимума энергии, 0.18 нм, хорошо согласуется с результатом работы [17] (0.19 нм).

Дополнительные расчеты, в ходе которых проводилась полная оптимизация геометрии системы для случаев, когда атом лития находится в геометрическом центре системы и возле ее стенки, показали, что первой конфигурации соответствует более низкая (на 0.24 эВ) полная энергия.

Для того, чтобы проверить присутствует ли указанное положение равновесия на оси при внедрении других атомов, были проведены аналогичные расчеты для атомов натрия, алюминия, кремния и хлора. Для всех указанных атомов, кроме хлора, это положение оказалось устойчивым. При смещении атома хлора всего на 0.1 нм от оси он начинает движение в направлении стенки и образует с ней химическую связь.



Рисунок 3 Изменение полной энергии как функция расстояния атома лития до центра шестиугольника на стенке нанотрубки.

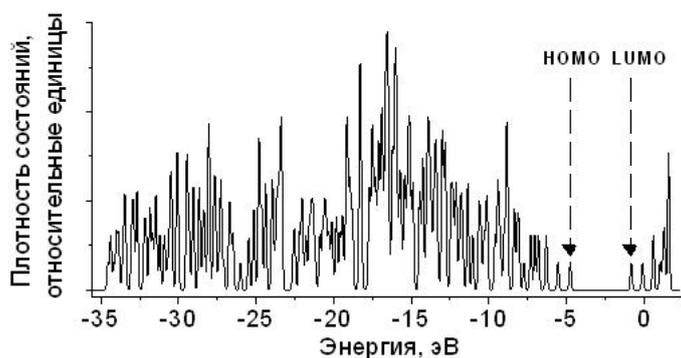


Рисунок 4. Плотность состояний идеальной нанотрубки (7,7).

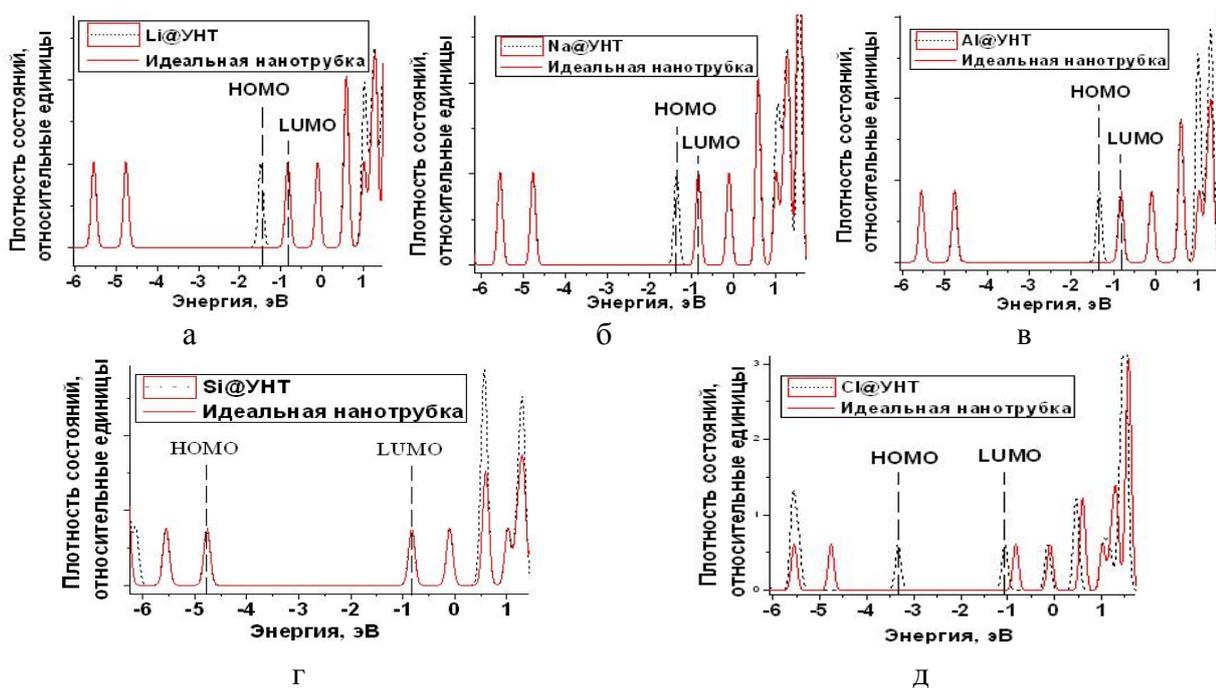


Рисунок 5. Влияние инкапсулированных атомов а) лития, б) натрия, в) алюминия, г) кремния, д) хлора на плотности состояний в «зазоре» HOMO –LUMO углеродной нанотрубки (7,7).

Для случаев устойчивого положения атомов лития, натрия, алюминия и кремния на оси, а также атома хлора, химически связанного со стенкой, была определена электронная структура нанотрубки. Полные плотности состояний получались следующим образом. Строился энергетический спектр комплекса, в котором каждая молекулярная

орбиталь представлялась в виде линии с единичной интенсивностью. Далее каждая линия заменялась гауссовым распределением с полушириной на полувысоте 0.06 эВ и интенсивности всех распределений при каждом значении энергии складывались. Полученная плотность состояний идеальной нанотрубки (7,7) (рис. 4) качественно согласуется с полученной в работе [19] плотностью состояний углеродной нанотрубки (5,5). Следует заметить, что обе эти нанотрубки обладают металлической проводимостью.

При внесении в нанотрубку атома в плотности состояний появляются отдельные пики, по энергии лежащие ниже валентной зоны идеальной нанотрубки (не показаны на рисунках) и подзоны в «зазоре» НОМО (самая высокая занятая молекулярная орбиталь) – LUMO (самая низкая незанятая молекулярная орбиталь) (рис.5). В результате этого величина «зазора» НОМО –LUMO уменьшается с 3.93 эВ до 0.66, 0.52, 0.51, 2.27 эВ при внедрении атомов лития, натрия, алюминия и хлора соответственно. При внедрении атома кремния эта величина остается постоянной. Полученные результаты для лития и натрия хорошо согласуются с результатами работы [20], где изучалась электронная структура углеродной нанотрубки (5,5) с локализованными возле ее стенке (снаружи) атомами лития, натрия и калия. В указанной работе эти величины составили 0,77эВ для обоих атомов.

### Заключение

Показано, что при использовании пакета PCGAMESS для анализа органических соединений, содержащих 48 атомов углерода, на кластере СКИФ-Урал насыщения происходит при использовании 5 лезвий. Для систем большего размера использование дополнительных процессоров сокращает время расчета.

Обнаружен локальный минимум поверхности потенциальной энергии, соответствующий положению внедренных атомов на оси кресловидной углеродной нанотрубки (7,7). В рамках первопринципного метода теории функционала электронной плотности изучено влияние инкапсулированных атомов лития, натрия, алюминия, кремния и хлора на электронную структуру кресловидной углеродной нанотрубки (7,7). Установлено, что уменьшение «зазора» НОМО –LUMO максимально при внедрении атома алюминия.

### Литература

1. Han Young Yu et.al. Physical review B 78, 155415, 2008
2. Kenta Abe et.al. Physical review B 77, 165436, 2008
3. Victor M. Garcia-Suarez et.al. Physical review Letters 96, 106804, 2006
4. Kengo Nishio et.al. Physical review B 77, 201401, 2008
5. Sukanta Karmakar et.al. Physical review B 69, 165414, 2004
6. Mariana Weissmann et.al. Physical review B 73, 125435, 2006
7. Viktoria V. Ivanovskaya et.al. Physical review B 75, 075410, 2007
8. Emma L. Sceats, Jennifer C. Green. Physical review B, 73, 125441, 2006
9. Abha Misra et.al. Physical review B 76, 014108, 2007
10. G. H. Jeong et.al. Physical review B 68, 075410, 2003
11. Weifeng Li et.al. Physical review B 74, 195421, 2006
12. Hakima Abou-Rachid et.al. Physical review Letters 100, 196401 (2008)
13. A.D. Becke. J. Chem. Phys. 98 (7), 1993
14. A. Granovsky et.al. Moscow University Chemistry Bulletin, 45:75, 2004.
15. Vincent Meunier. Physical review Letters 88, 075506, 2002
16. Mingwen Zhao et.al. Physical review B 71, 165413, 2005
17. M. Khantha et.al. Physical review B 78, 115430, 2008
18. Y. F. Li et.al. The journal of chemical physics 129, 104703, 2008
19. Ф.Н. Томилин и др. Физика твердого тела, 2004, том 46, вып. 6
20. Giannis Mpourmpakis et.al. The journal of chemical physics 125, 204707, 2006