

Модели углеродных нанотрубок и распределение электронной плотности в них

© В.А. Волошин, В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова

Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины,
83114 Донецк, Украина

E-mail: voloshin@host.dipt.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 10 марта 2005 г.)

Построены некоторые модели нанотрубок из атомов углерода и рассчитано распределение электронной плотности в них. Показана возможность целенаправленного образования под действием давления областей повышенной электронной плотности определенной формы: солениод, сильфон, тор.

PACS: 73.20.-r, 73.90.+f

1. Введение

В настоящей работе для расчета виртуальных структур нанотрубок применяется модифицированный статистический метод (МСМ) [1–3]. В этом методе электронная плотность (ЭП) получается явно как реакция электронного газа на эффективное поле в отличие от стандартного подхода в теории функционала плотности, сводящегося к решению уравнений Кона–Шэма [4]. При этом из полного потенциала выделяются большая, но медленно меняющаяся $U(r)$ и малая, быстро меняющаяся составляющие. В первом порядке теории, которым мы ограничимся,

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{\tilde{k}^3(\mathbf{r})}{6\pi^2} \Theta(\tilde{k}^2) - \frac{\Theta(\tilde{k}^2)}{4\pi^3} \tilde{k}^2(\mathbf{r}) \times \int \frac{j_1[2\tilde{k}(r)|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2} [V(\mathbf{r}') - U(\mathbf{r})] d\mathbf{r}'. \quad (1)$$

Здесь $\Theta(x)$ — функция Хевисайда, $j_1(x)$ — сферическая функция Бесселя,

$$\tilde{k}^2 = k_0^2 - 2U(\mathbf{r}). \quad (2)$$

Параметр k_0 близок по смыслу к фермиевскому импульсу k_f и определяется числом валентных электронов в элементарной ячейке. Видно, что первый член в (1) отвечает модели Томаса–Ферми по отношению к $U(\mathbf{r})$, а второй описывает поправки к нему, связанные с коротковолновой компонентой потенциала. Потенциал $V(\mathbf{r})$ представляет собой сумму ионных потенциалов, кулоновского и обменно-корреляционного взаимодействий (последнее выбирается в одном из известных локальных приближений [1])

$$V(\mathbf{r}) = V_{\text{PS}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})], \quad (3)$$

V_{PS} — псевдопотенциал, V_{XC} — обменно-корреляционное взаимодействие. Таким образом, МСМ представляет собой объединение метода Томаса–Ферми (длинноволновая составляющая потенциала) с теорией воз-

мущений (малая коротковолновая составляющая). Самосогласованную ЭП $\rho(\mathbf{r})$ находим, выполняя соответствующую итерационную процедуру [1]. Метод может применяться как для полноэлектронных расчетов, так и для расчетов, основанных на использовании псевдопотенциалов. В этом случае мы использовали нормосохраняющий псевдопотенциал Башелета–Хамана–Шлютера (BHS) [5], рассчитанный для всех элементов от H до Pu ($Z = 94$). Приближение сферы Ферми [6] позволяет получить локализованную форму псевдопотенциала BHS, которая и была применена в наших расчетах.

Следует заметить, что при использовании псевдопотенциалов расчеты электронной структуры твердых тел под давлением имеют естественные границы применимости: атомные остовы должны оставаться непрерывными, т.е. рассматриваемые степени сжатия не должны приводить к тому, чтобы межатомные расстояния становились меньшими или равными сумме соответствующих ионных радиусов.

При построении неэмпирических нормосохраняющих псевдопотенциалов в [5] ионные радиусы вычислялись отдельно для каждого значения углового момента по формуле $R_l = r_{\text{max}}/c_l$, где r_{max} определяет положение первой внешней по отношению к остову валентной оболочки иона в полноэлектронном расчете. Коэффициенты c_l приведены в работе [5]. Выполненные нами оценки для углерода дают $R_C = 0.36 \text{ \AA}$. Таким образом, минимально допустимое межатомное расстояние $L_{\text{min}} = 0.72 \text{ \AA}$.

Рассчитанную так в каждой точке элементарной ячейки ЭП в некоторых случаях можно достаточно корректно разделить между ионами. При этом весь объем ячейки делится на малые объемы (достаточно малые для того, чтобы считать, что ЭП одинакова по всему микрообъему), и каждый микрообъем приписывается тому иону, расстояние от которого до центра этого микрообъема меньше, чем соответствующее расстояние от какого-либо другого иона. Таким способом получают ионные ячейки. Ясно, что сумма электронов, заключенных в этих ионных ячейках, дает общее число

электронов, участвующих в расчете, а разность числа электронов данного атома и числа электронов в соответствующей ячейке дает заряд ячейки, т.е. компоненту ионной связи в общей химической связи. Но доли электронов, определяющие вклад в общую связь или в металлическую связь, данный метод определить не может.

В предыдущих работах этот метод использовался для объяснения или предсказания свойств конкретных реальных кристаллов [7–9]. В настоящей работе он впервые применяется для анализа свойств виртуальных моделей.

2. Построение моделей

Основным объектом исследования в данной работе являются нанотрубки, построенные из звеньев, в качестве которых выступает либо плоское кольцо, либо виток спирали. Трубки различаются по числу атомов, составляющих звено: от трех до сколь угодно большого. Совокупность трубок составляет кристалл определенной симметрии. Целенаправленное изменение распределения ЭП возможно под действием давления, т.е. при определенном изменении межатомных расстояний (а значит, и при изменении взаимодействия между атомами, составляющими кристалл). Поскольку объектом исследования являются отдельные трубки, желательно уменьшить влияние соседних трубок на исследуемую. Поэтому, как правило, расстояние между трубками по возможности максимально растянуто, хотя в расчетах, безусловно, присутствует некоторое малое взаимодействие различных трубок.

Координаты атомов в трубках из плоских колец рассчитываются по формулам

$$X_n = R \cos \left(\frac{2\pi}{k} n \right) a^{-1},$$

$$Y_n = R \sin \left(\frac{2\pi}{k} n \right) b^{-1}, \quad Z_n = 0;$$

$$R = \frac{d}{2 \sin \frac{\pi}{k}},$$

где R — радиус кольца, k — число атомов в кольце (в данной работе $k \leq 12$), d — расстояние [Å] между ближайшими атомами в кольце, a, b, c — параметры кристаллической ячейки [Å], т.е. расстояния между трубками (a, b) и между кольцами (c) (углы между ними $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$); X_n, Y_n, Z_n — координаты атомов, $n = 1, 2, \dots$ — порядковый номер атома.

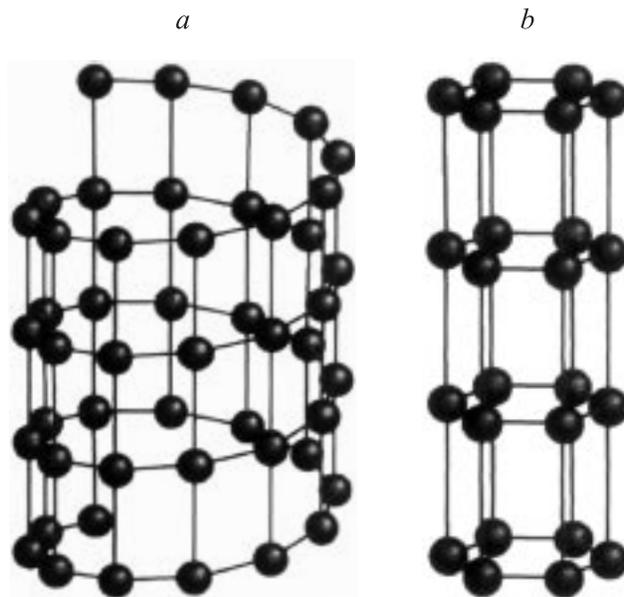


Рис. 1. Спиральная трубка S12 (а) и трубка из плоских колец R6 (б). Темные шары — атомы углерода, линии — ковалентные связи, расстояние между ближайшими атомами 1.5 Å.

В спиральной трубке координаты рассчитываются по следующим формулам:

$$X_n = R \cos \left(\frac{2\pi}{k} n \right) a^{-1},$$

$$Y_n = R \sin \left(\frac{2\pi}{k} n \right) b^{-1}, \quad Z_n = \frac{d}{k} n c^{-1};$$

$$R = \left(2 \sin \frac{\pi}{k} \right)^{-1} d \sqrt{1 - k^{-2}}.$$

Здесь R — проекция на базовую плоскость. Предполагается, что начало координат выбрано на оси трубки.

На рис. 1 показаны примеры углеродных трубок: спиральная (а) и трубка из плоских колец (б).

3. Распределение ЭП в трубках различных моделей

3.1. Углеродная трубка из плоских колец, состоящих из шести атомов (R6). Здесь $d = 1.5 \text{ Å}$, $a = b = 4d$, $c = nd$, где $n = 1, 2, 3, \dots$, $R = d$. Величина d близка к длине обычной связи С–С в реальных соединениях при атмосферном давлении.

На рис. 2 представлены горизонтальный разрез трубки по плоскости, параллельной базовой плоскости (а), и вертикальный разрез (б). Поскольку исследуется распределение ЭП, разрез проведен по максимумам ЭП (МЭП), минуя остовы углерода ($N-N$).

Из рис. 2,а видно, что атомы углерода связаны ковалентной связью, МЭП находится между атомами углерода, а остов углерода окружен областью минимальной ЭП. Можно обратить внимание на то, что из

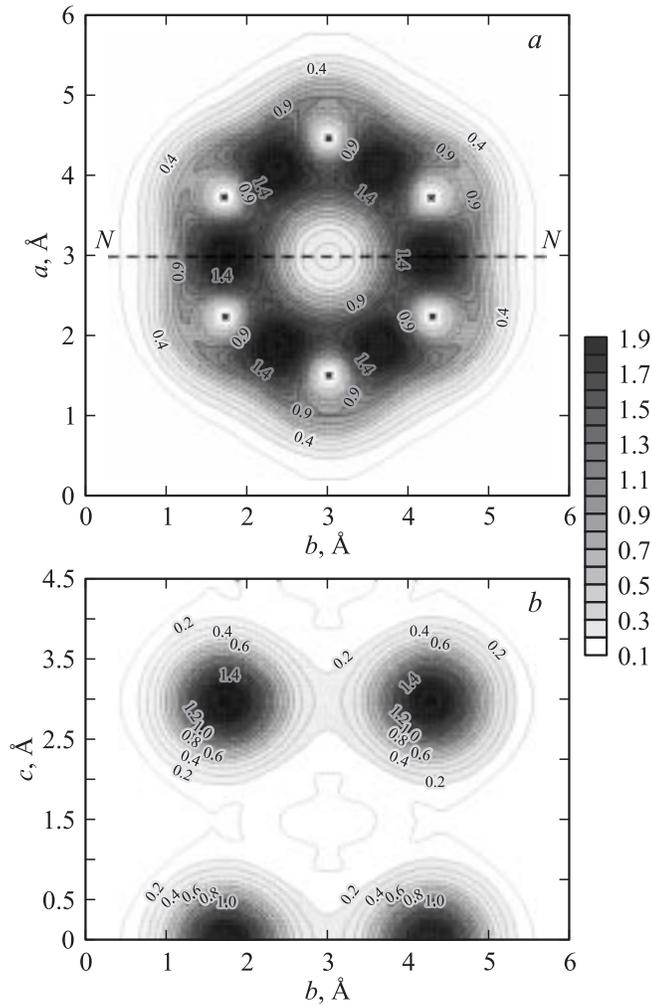


Рис. 2. Распределение ЭП в трубке R6. Крестики — атомы углерода, числа около кривых — ЭП в $e/\text{Å}^3$. Вертикальный разрез сделан по линии $N-N$, минуя остовы углерода. Расстояние между ближайшими атомами в кольце 1.5 Å , расстояние между кольцами 3.0 Å .

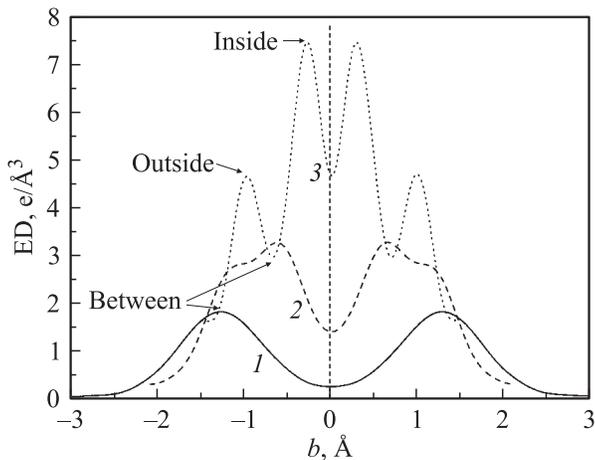


Рис. 3. Расщепление максимума ЭП и выдавливание его составляющих внутрь и за пределы трубки R6 на линии $(-0.5, 0, 0) - (0.5, 0, 0)$ при сжатии от $1d$ до $0.7d$ и $0.5d$.

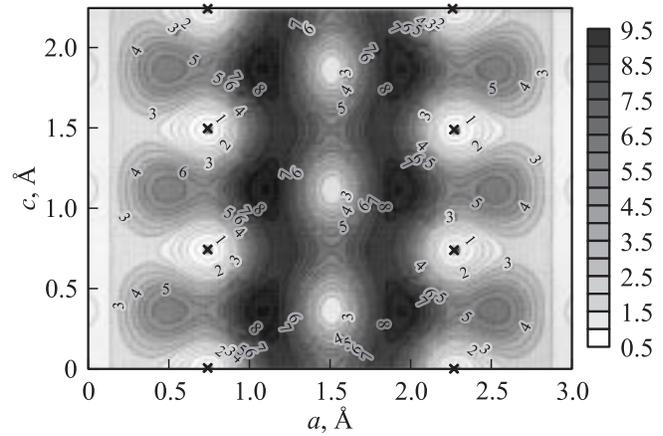


Рис. 4. „Сильфон“ (ЭП составляет $7.5 e/\text{Å}^3$). Трубка R6, расстояние между ближайшими атомами в кольце и между кольцами одинаково — 0.75 Å .

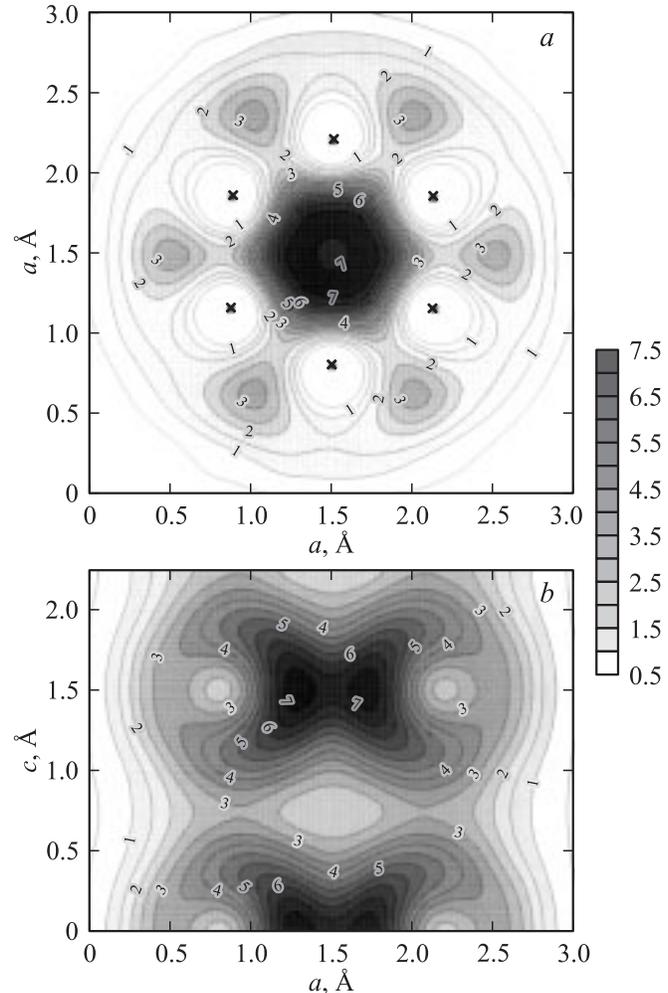


Рис. 5. „Топ“ (ЭП составляет $7 e/\text{Å}^3$). Трубка R6, $d = 0.75 \text{ Å}$, расстояние между кольцами $2d$, т. е. 1.5 Å .

рис. 2, *a* видно понижение симметрии из-за остаточного взаимодействия соседних трубок: распределение ЭП вблизи максимумов по линии $N-N$, несмотря на большое расстояние между трубками, несколько отличается от

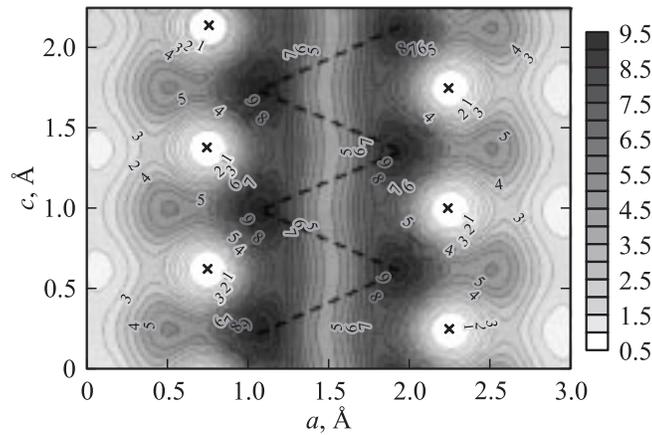


Рис. 6. „Солениод“ (ЭП составляет $9.5 \text{ e}/\text{Å}^3$) $S6$ (сжатие в 2 раза). Вертикальный разрез.

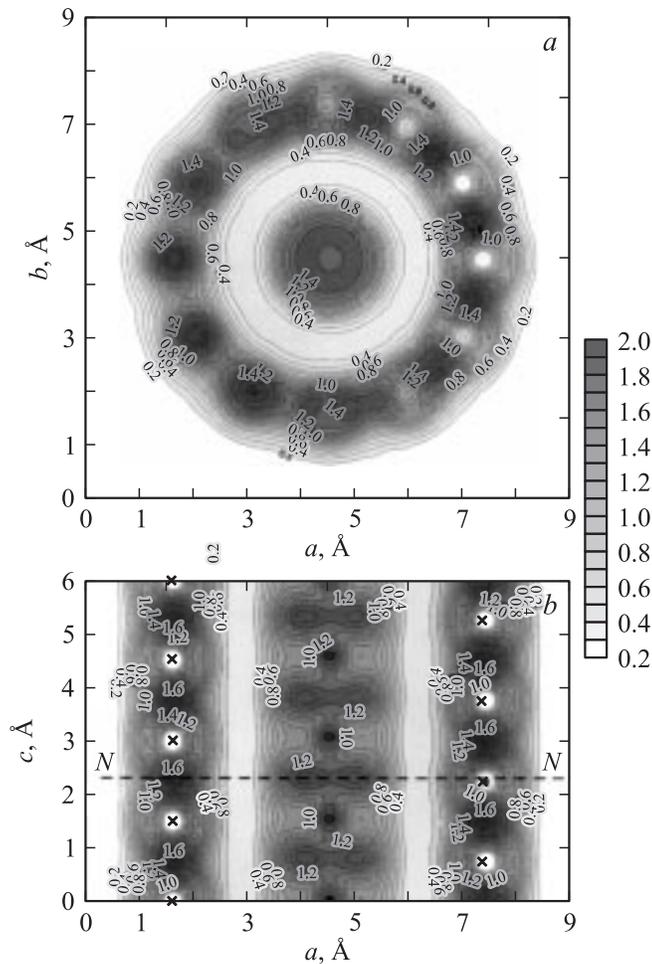


Рис. 7. „Тор“ (ЭП составляет $1.4 \text{ e}/\text{Å}^3$) из электронов атомов железа в углеродной спирали $S12$ с Fe в центре. Крестики — углеродные остовы, темные кружки — ионы железа.

Таблица 1. Заселенность ионных ячеек $S12$ ($d = 1.5 \text{ Å}$)

№ п/п	Ячейка	Количество электронов в ячейке
1	C	4.054
2	C	4.073
3	C	4.060
4	C	4.079
5	C	4.070
6	C	4.055
7	C	4.097
8	C	4.053
9	C	4.069
10	C	4.083
11	C	4.062
12	C	4.075
13	Fe	7.171

распределения ЭП вблизи остальных максимумов. На вертикальном разрезе (рис. 2, *b*) видно, что слои МЭП хорошо разделены между собой.

Кривой 1 на рис. 3 показано распределение ЭП на линии $N-N$, проходящей через всю кристаллическую ячейку $R6$. При этом расстояние между углеродными атомами в кольце принято $d = 1.5 \text{ Å}$ (т.е. равно длине связи $C-C$ при атмосферном давлении). МЭП ($1.826 \text{ e}/\text{Å}^3$) находится точно между атомами углерода кольца. Кривая 3 того же рисунка воспроизводит изменение распределения ЭП по той же линии, но при сжатии до $d = 0.75 \text{ Å}$. Хотя ЭП между атомами углерода кольца увеличилась всего до $2.963 \text{ e}/\text{Å}^3$, МЭП расщепляется и одна его часть выдавливается внутрь трубки (МЭП при $7.47 \text{ e}/\text{Å}^3$), а другая — за ее пределы (МЭП при $4.63 \text{ e}/\text{Å}^3$). Промежуточное расщепление МЭП показано на кривой 2 рис. 3.

На рис. 4 представлен вертикальный разрез этой же трубки $R6$, но расстояние между кольцами уменьшено в 4 раза (0.75 Å), что близко к предельному сжатию. При этом внутренняя ЭП образует сильфон (sylphon) — гофрированную трубку с МЭП при $9.0 \text{ e}/\text{Å}^3$ между кольцами.

Ясно, что при увеличении расстояния между кольцами сильфон разорвется на отдельные электронные торы, что и демонстрирует рис. 5. Если при $d = 1.5 \text{ Å}$ (рис. 2, *a*) МЭП лежал на прямой, связывающей ядра углеродов, и можно считать, что связь в кольце направлена на этой прямой, то при $d = 0.75 \text{ Å}$ (рис. 5, *a*) основная связь в кольце определяется внутренним электронным тором.

3.2. Спиральная трубка с витками из шести атомов ($S6$). В этом случае $d = 1.5 \text{ Å}$, $a = b = 4d$, $c = d$, $R = 1.479 \text{ Å}$. Аналогично рис. 3–5, из которых видно образование электронного тора в углеродной трубке из плоских колец, в вертикальном разрезе в 2 раза сжатой спиральной трубки наблюдается область максимальной ЭП, образующая электронный солениод (рис. 6).

Таблица 2. Заселенность ионных ячеек S12 ($d = 0.75 \text{ \AA}$)

№ п/п	Ячейка	Количество электронов в ячейке
1	C	4.055
2	C	4.197
3	C	4.173
4	C	4.113
5	C	4.183
6	C	4.175
7	C	4.152
8	C	4.165
9	C	4.194
10	C	4.121
11	C	4.182
12	C	4.186
13	Fe	6.102

3.3. Спиральная трубка с витками из двенадцати атомов углерода (S12) и атомом железа внутри ее. Ясно, что внутренний объем этой трубки занят весьма низкой ЭП, сжатие такой трубки в рамках корректного использования МСМ к существенному перераспределению ЭП не приведет. Для того чтобы лучше понять, что означает минимальная ЭП в центре звена этой трубки, туда был помещен ион железа (в расчет входят электронные конфигурации $3d^6$ и $4s^2$). Во-первых, оказалось, что ион железа связан со всеми атомами углерода очень слабо (табл. 1). Заряд железа равен $+0.829$, а средний заряд углерода — 0.069 . Во-вторых, близость соседних атомов железа приводит к расщеплению МЭП между ними. Наконец, как следствие слабой связи между железом и спиральной углеродной трубкой расщепленный максимум практически „не чувствует“ спирального окружения, и в углеродной спирали образуется типичный „плоский“ тор из электронов железа с ионом железа в узкой части гофрированной трубки (рис. 7), т.е. атомы железа образуют слабую ионную связь с атомами углерода и сильную ковалентную связь между собой, что приводит в результате к одномерному бесконечному соединению железа.

Подобная картина представляется удобной моделью для рассмотрения бесконечного линейного элемента из ионов железа, связанных ковалентной связью. При сжатии этой трубки заряд иона железа увеличивается до $+2$ (табл. 2), а распределение ЭП становится сложнее.

4. Заключение

В настоящей работе рассматривались свойства виртуальных углеродных нанотрубок в зависимости от их диаметра и числа атомов (от трех до двенадцати), составляющих кольцо или виток трубки. Для их описания впервые применен модифицированный статистический

метод, позволяющий легко получать распределение ЭП в изучаемом объекте.

Показано, что эффективным методом изменения свойств этих трубок является сжатие (как изотропное, так и анизотропное). При этом области МЭП приобретают различные формы. Поскольку связи атомов в кристалле определяются распределением ЭП, изменение формы области МЭП фактически свидетельствует об изменении характера связи. Характерным примером такого изменения является перестройка области МЭП при изотропном сжатии трубки R6. До сжатия МЭП находились между соседними атомами углерода. При сильном сжатии МЭП между атомами C расщепляется на три части. Одна часть остается между остовами C, а две другие образуют чисто электронные трубки, причем одна электронная трубка имеет больший диаметр, а другая (наиболее интенсивная) целиком лежит внутри углеродной трубки. Именно эта внутренняя трубка определяет в основном связь углеродных атомов. (Картина напоминает историческую модель бензольного кольца, предложенную Тиле в ходе развития модели Кекуле).

Важная проблема взаимодействия посторонних атомов с трубкой затронута только частично при анализе взаимодействия трубки S12 с атомами железа. Обращает на себя внимание то, что помимо ожидаемой слабой связи железа с углеродным витком наблюдается неожиданная форма связи между самими ионами железа в одномерном образовании. Эта важная проблема требует специального рассмотрения.

Список литературы

- [1] И.М. Резник. Электронная плотность в теории свойств основного состояния кристалла. Наук. думка, Киев (1992). 143 с.
- [2] И.М. Резник. ФТТ **30**, 11, 3496 (1988).
- [3] И.М. Резник, Ф.Г. Вагизов, Р. Троц. ФТТ **36**, 4, 1025 (1994).
- [4] W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev. A **140**, 4, 1133 (1965).
- [5] G.V. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schluter. Phys. Rev. B **26**, 8, 4199 (1982).
- [6] В. Хейне, М. Козн, Д. Уэйр. Теория псевдопотенциала. Мир, М. (1973).
- [7] В.В. Бабенко, В.Г. Бутько, В.А. Волошин, И.М. Резник, Е.В. Фоскарини. Письма в ЖЭТФ **61**, 8, 643 (1995).
- [8] В.А. Волошин, А.А. Гусев, А.И. Дьяченко, И.М. Резник. ЖЭТФ **110**, 6, 2135 (1996).
- [9] V.A. Voloshin, P.N. Mikheenko, A.A. Gusev. Supercond. Sci. Technol. **11**, 1146 (1998).