

Электронные, энергетические и термические свойства ленты Мебиуса и родственных кольцевых наноструктур NbS_3

© А.Н. Еняшин, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 27 июня 2005 г.)

Методом функционала зарядовой плотности–сильной связи (DFTB) исследованы электронное строение и энергетические характеристики ленты Мебиуса и родственных кольцевых наноструктур трисульфида ниобия, которые анализируются в сравнении с кристаллом и плоскими ленточными формами NbS_3 . Образование кольцевых структур NbS_3 приводит к заметному росту плотности $Nb4d$ -состояний на уровне Ферми. Моделирование поведения кольцевых структур в температурном интервале $T = 0–700$ К свидетельствует о меньшей термической стабильности ленты Мебиуса по сравнению с кольцом NbS_3 .

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 04-03-32111 и 04-03-96117 (Урал)).

PACS: 61.48.+c, 71.20.Tx, 81.05.Tr

Уникальность физических свойств различных классов микро- и наноструктурированных систем определяется наряду с размерным фактором их геометрическими особенностями. Последние можно классифицировать с помощью так называемых граничных условий (ГУ): числа сторон L и числа краев N системы. Например, для известных семейств нанотрубок и фуллеренов эти граничные условия имеют вид $L = N = 2$ и $L = 2, N = 0$ соответственно. Данные ГУ присущи также ряду родственных структур, например полигональным спиралевидным нанотрубкам ($L = N = 2$) или эллипсоидальным и тороидальным каркасным наноструктурам ($L = 2, N = 0$) [1,2].

Существенно иными свойствами могут обладать системы, имеющие форму ленты Мебиуса ($L = 1, N = 1$) или бутылки Клейна ($L = 1, N = 0$). В 1982 г. синтезированы первые „односторонние“ макромолекулы — органические ленты Мебиуса [3]. До недавнего времени их рассматривали как „химическую экзотику“ [4].

В последние годы ленты Мебиуса стали предметом анализа в ряде теоретических моделей квантовых эффектов, магнитных, сверхпроводящих, транспортных явлений в низкоразмерных структурах с особыми ГУ [5–10].

Значительный интерес вызвало недавнее (2002 г.) сообщение [11] о получении первых неорганических систем (трисульфидов и триселенидов металлов V группы — $M(S,Se)_3$, где $M = Nb$ или Ta) в форме лент Мебиуса. Отмечают [12], что в механизме формирования этих уникальных структур, например триселенида ниобия, существенную роль играют взаимодействия с поверхностью капли Se, вокруг которой происходит самоорганизация искомых кольцевых форм [12]. В экспериментах [11,12] кроме ленты Мебиуса (скрутка кольца на $\theta = \pi$) получен набор так называемых „топологических кристаллов“ в виде обычных колец, а также „восьмерок“ ($\theta = 2\pi$).

Согласно рентгеновским дифракционным данным, эти системы сохраняют напряженную структуру исходных кристаллов.

Кристаллические фазы $M(S,Se)_3$ привлекли особое внимание необычностью своих электронных свойств, определяющих возникновение волн зарядовой плотности (ВЗП) [13–15]. Поэтому получение кольцевых форм $M(S,Se)_3$ открывает интересные возможности исследований ВЗП для замкнутых систем [10–12]. Одним из основных вопросов при этом становится определение электронно-энергетических свойств таких колец.

В настоящей работе сообщаются первые результаты исследования электронных и энергетических состояний кольцевых форм NbS_3 , особенности которых рассматриваются в ряду структурных форм трисульфида ниобия: кристалл → квазиодномерная плоская лента → кольцевые формы.

Как известно, структурными единицами кристалла NbS_3 являются тригональные призмы $[NbS_6]$, образующие квазиодномерные колонки [13,16]. В качестве модели бесконечные ленты $(NbS_3)^{rib}$ рассмотрена квазиодномерная наноструктура, представляющая собой две соседние призматические колонки кристалла (рис. 1). 320-атомный отрезок такой ленты $(NbS_3)_{80}^{rib}$ использовался для построения кольцевых форм: его свертывали в кольцо ($\theta = 0$); кольцо скручивали на $\theta = \pi$ и затем на $\theta = 2\pi$. Особенности сопряжения концов при конструировании ленты Мебиуса ($\theta = \pi$) требует изменения атомного состава данной структуры, который соответствует в этом случае $(NbS_3)_{79}$.

Полученные указанным способом атомные модели кольцевых форм NbS_3 приведены на рис. 1. Их геометрия была полностью оптимизирована по отношению к атомным позициям в рамках градиентной схемы (при $T = 0$ К) и использована при расчетах электронной структуры. Вычисления проведены самосогласованно.

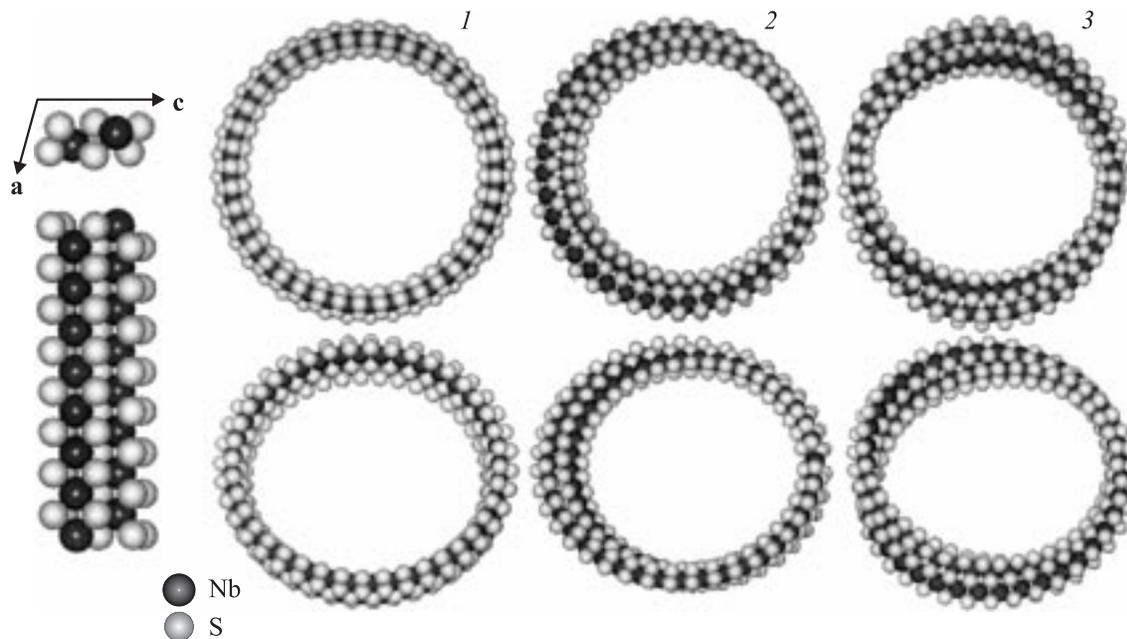


Рис. 1. Атомные структуры: 1 — кольца $(\text{NbS}_3)_{80}^{\theta=0}$, 2 — ленты Мебиуса $(\text{NbS}_3)_{79}^{\theta=\pi}$, 3 — кольца $(\text{NbS}_3)_{80}^{\theta=2\pi}$. Слева — фрагмент структуры квазиодномерной ленты.

ным методом функционала зарядовой плотности (DFT) в неортогональной схеме сильной связи (DFTB) [17]. Расчеты гамильтониана и матричных элементов перекрывания выполнены в рамках DFT в приближении локальной электронной плотности (LDA) в валентном базисе. Наряду с расчетами для колец выполнялись DFTB-расчеты зонной структуры идеального кристалла NbS_3 и упомянутых ленточных форм: $(\text{NbS}_3)_{80}^{\text{rib}}$ и $(\text{NbS}_3)_{80}^{\text{rib}}$.

1. Электронные свойства кольцевых структур

Зонный спектр кристаллического NbS_3 имеет трехполосную структуру (рис. 2). Полоса в области -11.4 – -17.5 eV ниже уровня Ферми ($E_F = 0$ eV) соответствует квазиостовным $S3s$ -зонам. Следующая полоса (в интервале -7.7 – -1.9 eV) включает $S3p$ -состояния и отделена псевдощелью от частично занятой $\text{Nb}4d$ -зоны, образованной состояниями квазиодномерных цепочек атомов ниобия вдоль оси b кристалла, которые ответственны за эффект ВЗП [13]. Прифермиевский пик на $\sim 85\%$ составлен вкладами этих $\text{Nb}4d$ -состояний. Характерные наплывы на профиле распределения общей плотности состояний (ПС), например пики 1–3 полосы $S3p$ состояний на рис. 2, отражают различия дисперсии отдельных энергетических зон, образованных с участием структурно-неэквивалентных (в ячейке) групп атомов S и Nb.

Последняя особенность становится определяющей при формировании общего вида ПС кольцевых структур

$(\text{NbS}_3)^{\theta=0,\pi,2\pi}$. Например, для $(\text{NbS}_3)_{80}^{\theta=0}$ образуются три отдельные $S3s$ -зоны, соответствующие атомам серы, составляющим внешнее, внутреннее и среднее атомные „кольца“ (рис. 2). Четко выраженную трехпиковую структуру имеет и полоса $S3p$ -состояний. Кроме того, для $(\text{NbS}_3)_{80}^{\theta=0}$ происходит уменьшение энергии $\text{Nb}4d$ -зон и резкое возрастание прифермиевской ПС (пик А на рис. 2). При переходе от кольца $(\text{NbS}_3)_{80}^{\theta=0}$ к ленте Мебиуса $(\text{NbS}_3)_{79}^{\theta=\pi}$ и затем к $(\text{NbS}_3)_{80}^{\theta=2\pi}$ интенсивность этого пика уменьшается, что можно объяснить уменьшением симметрии системы и делокализацией соответствующих состояний.

2. Энергетические характеристики кольцевых структур

Относительная стабильность рассмотренных структур оценивалась на основе их энергии формирования, определяемой как $E_{\text{form}} = E_{\text{tot}}(\text{NbS}_3)^i - \{E_{\text{at}}(\text{Nb}) + 3E_{\text{at}}(\text{S})\}$, где $E_{\text{tot}}(\text{NbS}_3)^i$ и $E_{\text{at}}(\text{Nb}, \text{S})$ — полные энергии соответ-

Энергии формирования E_{form} (eV/at) кристалла NbS_3 , бесконечной ленты $(\text{NbS}_3)_{80}^{\text{rib}}$, отрезка ленты $(\text{NbS}_3)_{80}^{\text{rib}}$ и кольцевых структур $(\text{NbS}_3)^{\theta=0,\pi,2\pi}$ трисульфида ниобия (DFTB-расчеты)

| NbS_3 | $(\text{NbS}_3)_{80}^{\text{rib}}$ | $(\text{NbS}_3)_{80}^{\text{rib}}$ | $(\text{NbS}_3)_{80}^{\theta=0}$ | $(\text{NbS}_3)_{79}^{\theta=\pi}$ | $(\text{NbS}_3)_{80}^{\theta=2\pi}$ |
|----------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| -7.647 | -7.543 | -7.285 | -7.234 | -7.242 | -7.262 |

Примечание. В зонном расчете кристалла использованы экспериментальные параметры решетки [16], для остальных (линейных и кольцевых) структур выполнена оптимизация их геометрии.

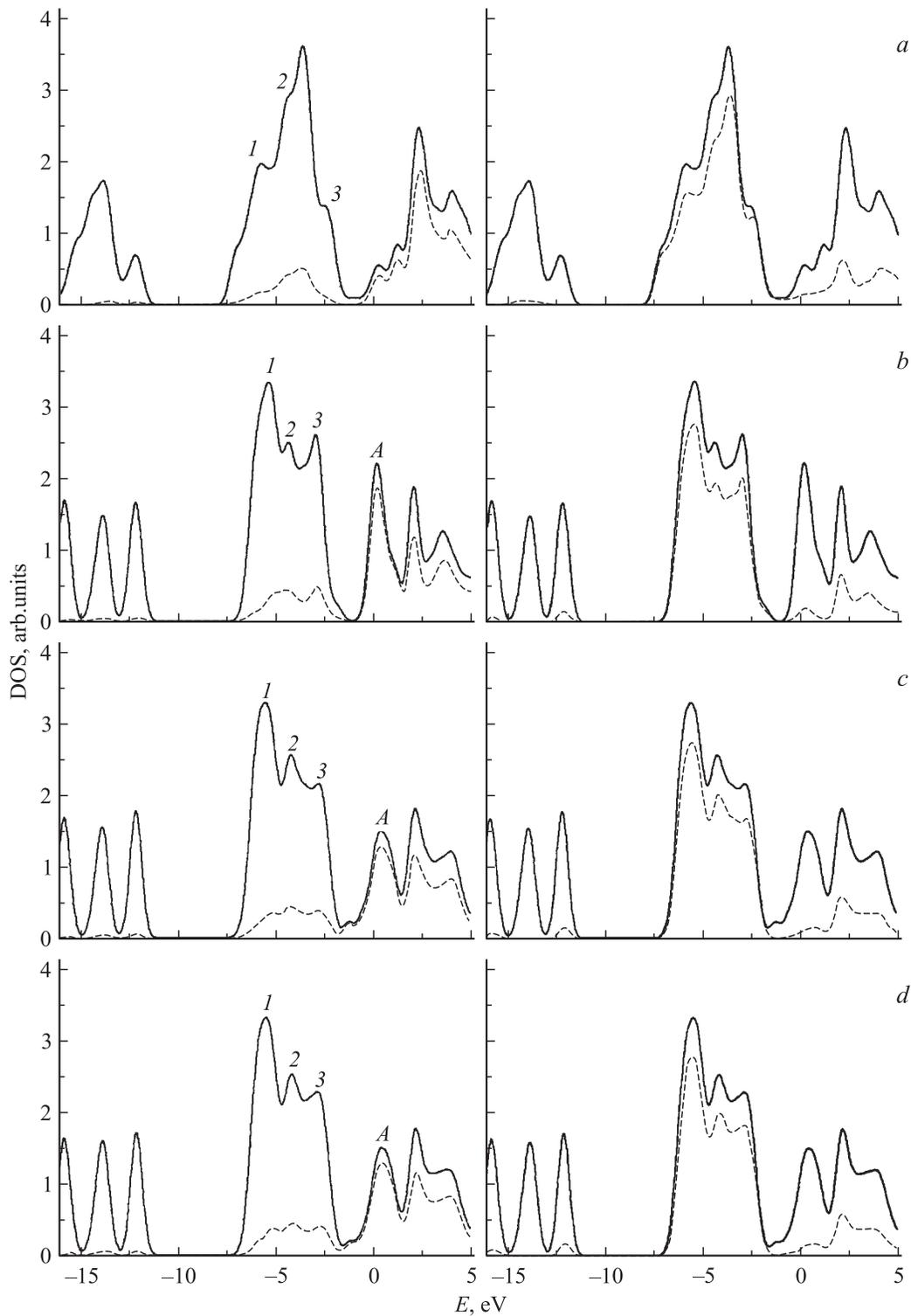


Рис. 2. Плотности электронных состояний кристалла NbS_3 (a), кольца $(\text{NbS}_3)_{80}^{\theta=0}$ (b), ленты Мебиуса $(\text{NbS}_3)_{79}^{\theta=\pi}$ (c) и кольца $(\text{NbS}_3)_{80}^{\theta=2\pi}$ (d). Приведены полные (сплошные линии) и парциальные (штриховые линии) плотности состояний Nb4d (слева) и S3p (справа) согласно DFTB-расчетам для оптимизированных структур при $T = 0$ К.

ствующих структур (в пересчете на формульную единицу) и составляющих их изолированных атомов (см. таблицу). Наиболее устойчивой является кристаллическая форма NbS_3 . Стабильность систем закономерно умень-

шается при переходе к бесконечной ленте $(\text{NbS}_3)^{\text{nb}}$ и затем к ее отрезку $(\text{NbS}_3)_{80}^{\text{nb}}$, что вполне очевидно с учетом роста числа оборванных связей по краям соответствующих структур. Свертка ленты $(\text{NbS}_3)_{80}^{\text{nb}}$

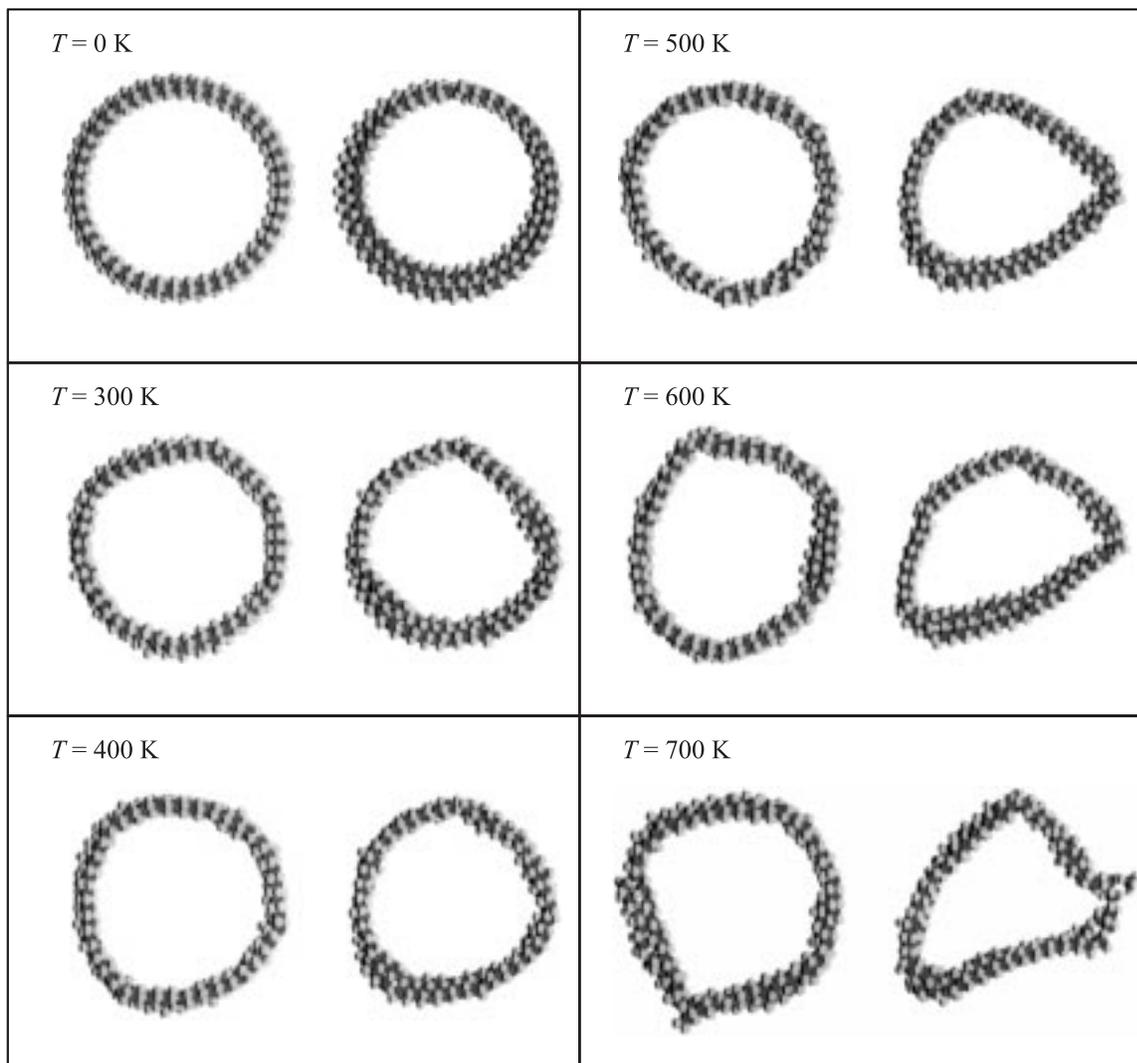


Рис. 3. Термические деформации структуры кольца $(\text{NbS}_3)_{80}^{\theta=0}$ (слева) и ленты Мебиуса $(\text{NbS}_3)_{79}^{\theta=\pi}$ (справа) при различных температурах.

в кольцо $(\text{NbS}_3)_{80}^{\theta=0}$ также уменьшает энергию системы на величину, которую в теории нанотрубок обычно определяют как энергию деформации (E_{str} — энергия свертки плоской структуры в цилиндр) [1,2]. Для рассмотренной системы величина E_{str} составляет около 0.05 eV/at. Наиболее интересным результатом является малый рост E_{form} при дальнейшей деформации кольца в последовательности $(\text{NbS}_3)_{80}^{\theta=0} \rightarrow (\text{NbS}_3)_{79}^{\theta=\pi} \rightarrow (\text{NbS}_3)_{80}^{\theta=2\pi}$ (см. таблицу). Это непосредственно указывает на возможность самоорганизации ленты Мебиуса в неравновесных условиях [11,12].

3. Термические свойства кольцевых структур

Мы изучали сравнительную термическую стабильность и деформационное поведение кольцевых форм NbS_3 в интервале $T = 0\text{--}700$ К. При этом представ-

лялось интересным рассмотреть также возможность физической реализации известной геометрической особенности ленты Мебиуса, которая, будучи разрезанной вдоль средней линии, образует кольцо вдвое большего диаметра. Расчеты выполнены методом молекулярной динамики в схеме DFTB (пакет deMon) [18]. Их результаты представлены на рис. 3. Видно, что если структура кольца $(\text{NbS}_3)_{80}^{\theta=0}$ вполне устойчива вплоть до $T \sim 500$ К, то лента Мебиуса получает полигональные искажения уже при комнатной температуре, а при $T \sim 500$ К происходит формирование „узла“, в области которого при достижении $T \sim 700$ К для $(\text{NbS}_3)_{79}^{\theta=\pi}$ образуется поперечный разрыв. Ожидаемого продольного „разреза“ ленты Мебиуса NbS_3 (по крайней мере, для рассмотренных атомных размеров) ее термообработка достичь не позволяет.

Таким образом, основываясь на проведенных расчетах, можно утверждать, что образование кольцевых структур

различной топологии (в том числе, ленты Мебиуса) на основе квазиодномерного NbS_3 энергетически выгодно. С другой стороны, термическая стабильность колец с ростом угла их скрутки будет уменьшаться в ряду $(\text{NbS}_3)_{80}^{\theta=0} \rightarrow (\text{NbS}_3)_{79}^{\theta=\pi} \rightarrow (\text{NbS}_3)_{80}^{\theta=2\pi}$. Наиболее интересной особенностью электронного строения кольцевых форм NbS_3 является значительная зависимость плотности делокализованных (прифермиевских) $\text{Nb}4d$ -состояний от угла их скрутки, что может определить нетривиальные изменения электрофизических свойств замкнутых систем в зависимости от их топологии.

Авторы благодарят G. Seifert (Institut für Physikalische Chemie, Technische Universität, Dresden, Germany) за возможность проведения расчетов по методу DFTB.

Список литературы

- [1] K. Tanaka, T. Yamabe, K. Fuku. The Science and Technology of Carbon Nanotubes. Elsevier, Oxford (1999).
- [2] P.J.F. Harris. Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-first Century. Cambridge University Press, Cambridge (1999).
- [3] D.M. Walba, R.M. Richards, R.C. Haltiwanger. J. Am. Chem. Soc. **104**, 3219 (1982).
- [4] G.R. Patzke. Angew. Chem. Int. Ed. **42**, 972 (2003).
- [5] F. Mila, C.A. Stafford, S. Capponi. Phys. Rev. B **57**, 1457 (1998).
- [6] K. Kaneda, Y. Okabe. Phys. Rev. Lett. **86**, 2134 (2001).
- [7] M. Hayashi, H. Ebisawa. J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 3495 (2002).
- [8] K. Wakabayashi, K. Harigaya. J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 998 (2003).
- [9] K. Yakubo, Y. Avishai, D. Cohen. Phys. Rev. B **67**, 125 319 (2003).
- [10] M. Hayashi, H. Ebisawa. Cond-mat/0502149 (2005).
- [11] S. Tanda, T. Tsuneta, Y. Okajima et al. Nature **417**, 397 (2002).
- [12] T. Tsuneta, S. Tanda, J. Cryst. Growth **264**, 223 (2004).
- [13] J.A. Wilson. Phys. Rev. B **19**, 6456 (1979).
- [14] S. Yasuzuka, Y. Okajima, S. Tanda et al. Phys. Rev. B **60**, 4406 (1999).
- [15] А.А. Синченко, Ю.И. Латышев, П. Монсо. Письма в ЖЭТФ **81**, 162 (2005).
- [16] S. van Smaalen. Phys. Rev. B **58**, 9594 (1998).
- [17] D. Porezag, Th. Frauenheim, Th. Kohler et al. Phys. Rev. B **51**, 12 947 (1995).
- [18] A.M. Koster, G. Geudtner, A. Goursot, T. Heine, A. Vela, D.R. Salahub. NRC. Canada (2002).