МИНИСТРЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Южно-Уральского государственного университета (НИУ)»
«Институт естественных и точных наук»
Физический факультет
Кафедра физики наноразмерных систем

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой д.ф-м.н. проф.

_____/ Воронцов А. Г.

«___»_____2020г.

Влияние адатомов на электронную структуру

углеродной нанотрубки (8,0): неэмпирическое моделирование

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ – 11.03.04.2020.453 ПЗ ВКР

Руководитель к.ф-м.н.

_____/Созыкин С.А.

«___»_____2020г.

Автор, студент группы ЕТ-453

_____/ Иванов П.Д.

«___»_____2020г.

Нормоконтролер к.т.н.

_____/ Колмакова Н.С.

«___»_____2020г.

Челябинск, 2020

Аннотация

Иванов П.Д. Влияние адатомов на электронную структуру углеродной нанотрубки (8,0): неэмпирическое моделирование. – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ; 2020, 96 с. 38 ил., 12 табл., библиогр. список – 52 наим.

В работе представлен литературный обзор по изучению электронной структуры углеродных нанотрубок, а именно ширины запрещённой зоны и плотности электронных сосотояний. Проведён анализ структуры одностенных углеродных нанотрубок и адсорбции атомов на поверхности нанотрубки. В ходе исследования было определено влияние адсорбции на структуру нанотрубки, а также перенос заряда между адатомом и нанотрубкой. Рассмотрено изменение ширины запрещённой зоны и плотности электронных состояний при адсорбции атома внедряемого вещества на различных позициях адсорбции нанотрубки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 6
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 10
1.1. Структура ОСУНТ 10
1.2. Электронные свойства графена 13
1.3. Электронные свойства ОСУНТ 16
1.4. Исследование электронных свойств нанотрубок, допированных атомами неметаллов 21
1.5. Исследование электронных свойств нанотрубок, допированных атомами металлов 38
2. ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИИ И РАСЧЁТ СВОЙСТВ ОСУНТ (8,0) ... 51
2.1. Определение равновесного параметра трансляции вдоль оси нанотрубки 52
2.2. Определение оптимальной сетки в обратном пространстве 53
2.3. Расчёт свойств ОСУНТ (8,0) 54
3. ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИИ И РАСЧЁТ СВОЙСТВ ДОПИРОВАННЫХ ОСУНТ (8,0) 56
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 90
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК 91
БЛАГОДАРНОСТИ 97

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большой интерес исследователей к изучению одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) обусловлен их уникальными механическими, электрическими и структурными свойствами. От геометрической структуры ОСУНТ зависят их электронные свойства, однако, получение нанотрубок, обладающих определённой геометрией, является серьезной проблемой на пути реализации производства данных изделий. Управление характером проводимости ОСУНТ могло бы обеспечить производство различных устройств наноэлектроники, основанных на ОСУНТ. Проблема заключается в том, что на сегодняшний день не существует эффективных способов получения нанотрубок с определённой геометрией или их отделения от общей массы [1].

Целенаправленное изменение свойств углеродных нанотрубок возможно благодаря допированию поверхности нанотрубок атомами других химических элементов [2]. Электронные свойства одностенных углеродных нанотрубок могут быть заметно изменены присутствием адсорбированных атомов. Это имеет важные последствия для их применения в устройствах, основанных на ОСУНТ [3]. Кроме того, при допировании значительно повышается химическая реакционная способность нанотрубок, что делает их уникальными для обнаружения газов, поддержки катализа и адсорбции молекул белка [4], также ОСУНТ могут использоваться в датчиках глюкозы, размещённых внутри организма человека [5].

Изучение адсорбции атомов на поверхности нанотрубок имеет большое значение для достижения омических контактов низкого сопротивления, для получения нанопроволоки с контролируемым размером и электрическими свойствами, а также для производства функциональных наноустройств. Более обширное допирование посторонними атомами может привести к созданию таких наноструктур, как наномагниты, магнитные домены нанометрового

размера, одномерные проводники и тонкие металлические соединения, электронные устройства для спинтроники и хранения данных с высокой плотностью [6].

Э. Дургуном с соавторами было обнаружено, что вокруг полупроводниковых ОСУНТ могут образовываться устойчивые кольца из атомов Al [7]. В этих центрах могут индуцироваться либо постоянные токи, проходящие через эти проводящие нанокольца, либо наоборот, очень сильные магнитные поля. Ожидается, что из этих металлических наноструктур, образованных адсорбцией адатомов на ОСУНТ могут производится новые молекулярные наномагниты и электромагнитные устройства [7]. Полупроводниковые сенсорные устройства ОСУНТ способны обнаруживать такие молекулы, как NO_2, NH_3 и O_2 [7]. Благодаря способности этих молекул адсорбироваться на поверхности нанотрубки, происходят хорошо отслеживаемые изменения проводимости [7].

Существует проблема, когда молекулы не связываются с поверхностью ОСУНТ. Это являются следствием ван-дер-ваальсовых взаимодействий между поверхностью трубки и молекулами, приводящей к физической адсорбции. Однако молекулы газов могут быть обнаружены, благодаря их связи с поверхностью трубки через атом примеси из-за изменения локальной химической реактивности. Важность настоящего предложения заключается также в том, что наноразмерные датчики могут стать одним из первых крупных коммерческих приложений нанотехнологий, и, в частности, в сфере обнаружения молекул CO, которая имеет большое значение для контроля и мониторинга окружающей среды [8].

В рамках разработки технологии топливных элементов следующего поколения проводятся масштабные исследований по адсорбции водорода на углеродных нанотрубках. Водород был признан перспективным источником чистой и возобновляемой энергии. Поскольку газообразный водород

бесцветен, не имеет запаха и легко воспламеняется, технологии на основе водорода требуют особого внимания к безопасности. В связи с этим крайне необходимы недорогие, компактные, химически инертные и высокочувствительные датчики водорода при комнатной температуре. Хотя датчики на основе оксида металла способны обнаруживать очень низкую концентрацию газа, их высокая рабочая температура (выше 300 ^{o}C) ограничивает их применение для обнаружения водорода. Доказано, что ОСУНТ уменьшают рабочую температуру обычных металлооксидных газовых сенсоров [9].

К сожалению, взаимодействие C–H является слишком слабым при комнатной температуре и давлениях. Оказалось, чистые ОСУНТ не могут хранить более 1 мас.% водорода при этих условиях. Как экспериментальные, так и теоретические исследования показали, что углеродные нанотрубки становятся более эффективными для адсорбции водорода в условиях окружающей среды, когда они легированы атомами переходного металла [10].

За относительно более высокие энергии связи, которые демонстрируют интересную вариацию с числом заполненных d–состояний, ответственны d–орбитали атомов переходного металла, следовательно, адсорбция поверхности нанотрубки атомами металла может увеличить эффективность адсорбции различных химических элементов [7].

Идеальные материалы для хранения водорода должны обладать следующими характеристиками: высокая гравиметрическая ёмкость (больше 6,0 мас.%) при плотности 45 г/л; способность к адсорбции и десорбции в условиях окружающей среды, что требует энергии связи в диапазоне 0,2 – 0,6 эВ на молекулу водорода; обратимое высвобождение водорода [11].

Углеродные нанотрубки имеют высокую гравиметрическую емкость из-за их малого веса. Однако идеальные углеродные нанотрубки связывают молекулы водорода слабым Ван–дер–Ваальсовым взаимодействием с

энергией связи не более 0,11 эВ, что недостаточно для удержания молекул водорода при комнатной температуре. Также, для условий окружающей среды желательна энергия адсорбционной связи в диапазоне 0,20 – 0,60 эВ на молекулу водорода. Кроме того, Министерство энергетики США объявило требование гравиметрической емкости в 5,5 мас.% для реализации топливных элементов в автомобилях [12].

Современное состояние техники зашло в тупик в предоставлении любого материала, который соответствует емкости хранения 6 мас.%. Однако, Т. Йилдиримом с соавторами было обнаружено, что один атом Ti, адсорбированный на ОСУНТ, может сильно связывать до четырех молекул водорода [13]. При большом количестве Ti (8,0) ОСУНТ может хранить молекулы водорода до 8 мас.%, превышая минимальное требование в 6 мас.% [13].

Следует отметить, что в случае малых молекул, таких как H_2, O_2 и H_2O можно ожидать, что влияние диаметра нанотрубки будет незначительным. Кроме того, использование моделей ОСУНТ малого диаметра (например, (8,0) ОСУНТ) может снизить вычислительные затраты и объём пространства, необходимого для их размещения [14]. Таким образом изучение влияния адатомов на электронную структуру углеродных нанотрубок является актуальным.

Цель работы: определить влияние адсорбции адатомов на электронную структуру углеродной нанотрубки (8,0).

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

1) Создать модель идеальной ОСУНТ.

2) Создать модель допированной ОСУНТ.

3) Провести анализ геометрии ОСУНТ после допирования.

4) Провести анализ электронной структуры ОСУНТ.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Структура ОСУНТ

Углеродная нанотрубка представляет собой свёрнутый в виде цилиндра графен, т.е. поверхность из правильных шестиугольников, вершинами которых являются атомы углерода [15]. Идеальные нанотрубки оканчиваются полусферами, которые содержат шесть правильных пятиугольников. Соотношение длины и диаметра нанотрубки велико и может достигать 10^5, поэтому их относят к одномерным структурам [16].

Нанотрубкам свойственны определённые углы ориентации графеновой плоскости α относительно их оси. Данные углы ориентации задают хиральность нанотрубки, которая, в свою очередь, определяет химическую стабильность и электронные свойства нанотрубки. Возможные направления сворачивания графеновой плоскости представлены на рисунке 1 [15].

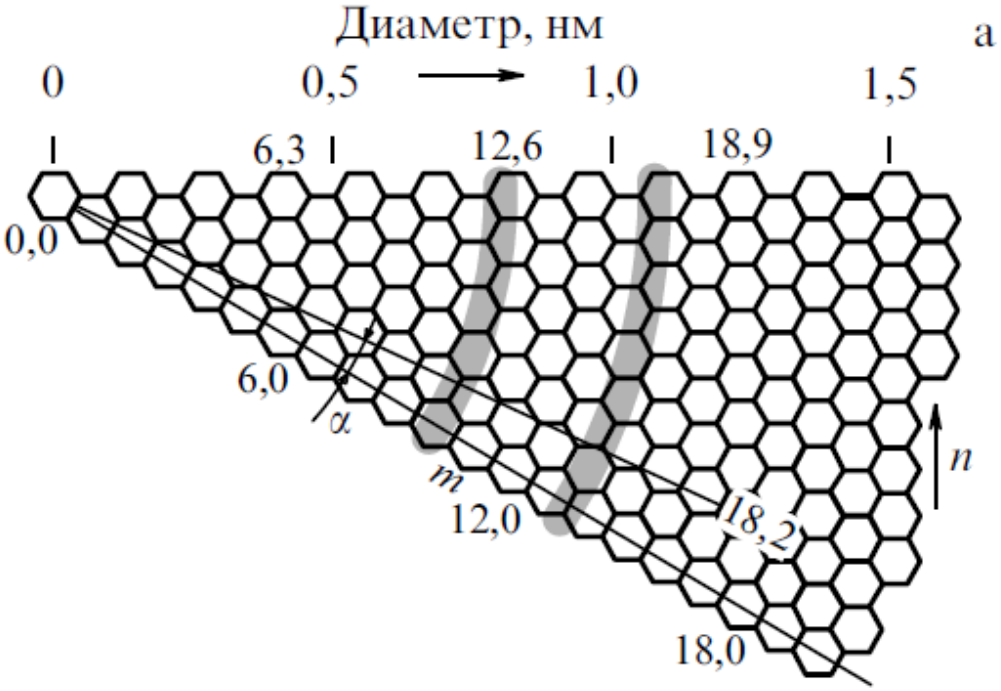

Рис. 1. Часть поверхности графена, свёртывание которой в цилиндр приводит к образованию нанотрубки [15]

ОСУНТ характеризуется хиральным вектором, $C = ma_1 + na_2$, где m и n являются целыми числами, a_1 и a_2 являются единичными векторами решетки графена, как показано на рис. 2. Хиральность изображенной на этом рисунке ОСУНТ составляет (7, 1).

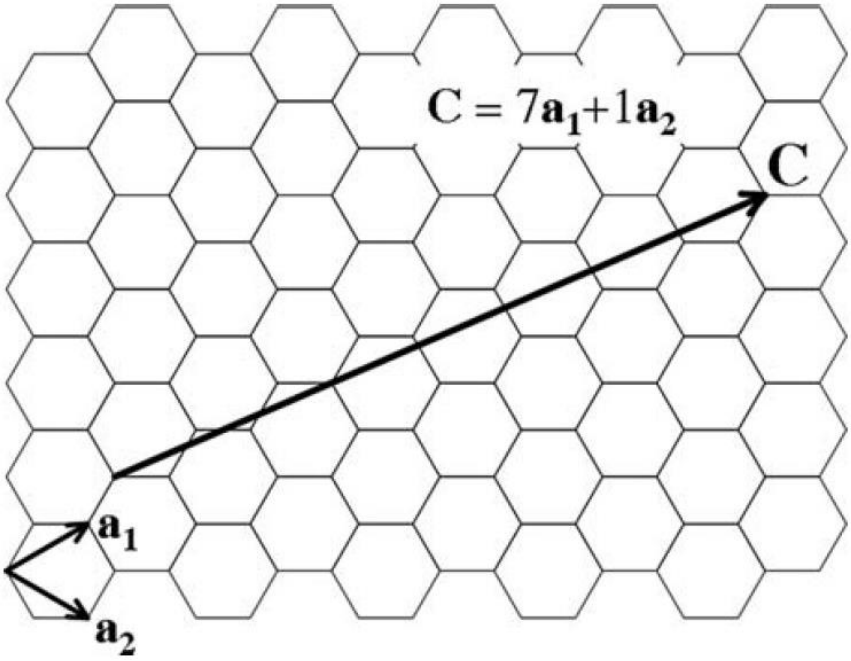

Рис. 2. Хиральный вектор нанотрубки [16]

Вектор C определяет координаты атома углерода, который должен совпасть с атомом, взятым за начало координат, при сворачивании графена. Таким образом, ОСУНТ могут быть однозначно определены и описаны индексами хиральности, m и n. ОСУНТ, которые описываются индексами хиральности (m, n) и (m, 0), называются кресловидной и зигзагообразной ОСУНТ, соответственно [15]. Структуры кресловидной и зигзагообразной ОСУНТ представлены на рисунках 3 и 4 соответственно.

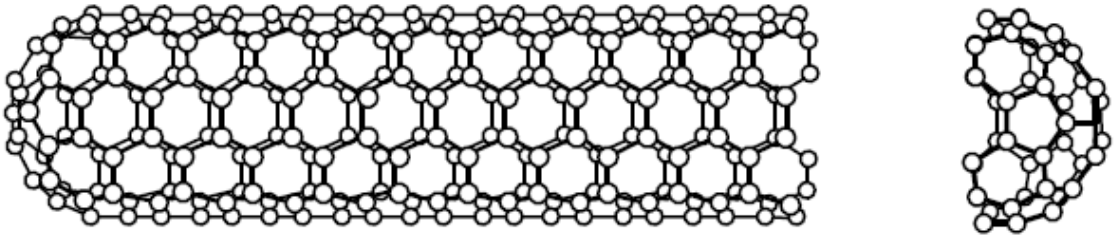

Рис. 3. Структура кресловидной нанотрубки [15]

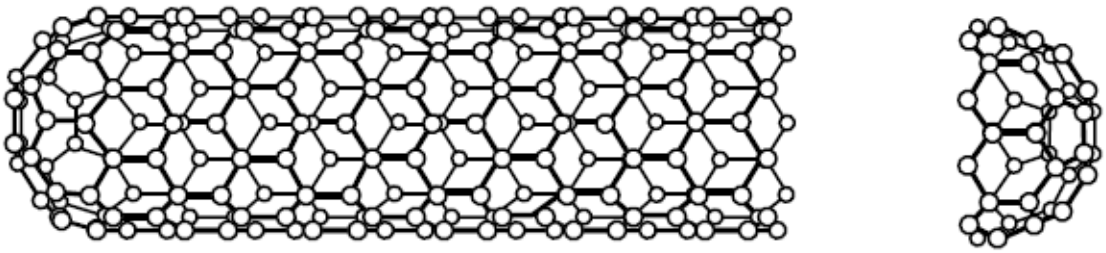

Рис. 4. Структура зигзагообразной нанотрубки [15]

Связь между индексами хиральности (m, n) и углом α определяется из отношения:

$$sin\,\alpha = \frac{\sqrt{3m}}{2\sqrt{(n^2 + m^2 + mn)}}. \quad (1.1)$$

Также, индексы хиральности определяют диаметр нанотрубки:

$$D = \sqrt{n^2 + m^2 + mn}\frac{\sqrt{3}d_0}{\pi}, \quad (1.2)$$

где d_0 – длинна C–C связи.

В кресловидных нанотрубках сворачивание происходит без искажения структуры, т.е. угол $\alpha = 0$. Для зигзагообразной трубки наблюдается искажение структуры ($\alpha = 30°$) [16].

1.2. Электронные свойства графена

Понимание зонной структуры графена имеет важное значение для понимания структуры ОСУНТ. Структура решетки графена состоит из шести атомов углерода, расставленных в виде правильного шестиугольника, как показано на рис. 5(а). Изолированные атомы углерода имеют четыре валентных электрона на атомных орбиталях $2s$, $2p_{\mathrm{x}}$, $2p_{\mathrm{y}}$ и $2p_{\mathrm{z}}$. Поскольку атомы углерода образуют графен, атомные орбитали $2s$, $2p_{\mathrm{x}}$ и $2p_{\mathrm{y}}$ находятся в состоянии sp^2 – гибридизации в одной плоскости, в то время как $2p_{\mathrm{z}}$ орбиталь остается перпендикулярной плоскости графена [16].

Гибридизованные орбитали ответственны за сильные σ–связи между соседними атомами углерода, а $2p_{\mathrm{z}}$ – орбиталь приводит к π–связям вне плоскости графена, которые являются более слабыми, чем σ–связи [17]. Как правило, электронные свойства определяются электронами (дырками) вблизи уровня Ферми, поскольку только эти электроны (дырки) имеют легкий доступ к незанятым (занятым) состояниям [16]. В графене за электронные свойства отвечают π–орбитали, лежащие вблизи уровня Ферми, формируя делокализованные состояния, в то время как σ–связи располагаются на большом расстоянии от уровня Ферми, поэтому не влияют на электронные свойства [17].

Зонная структура графена, полученная из π–орбиталей, может быть рассчитана с помощью приближения сильной связи [16]. Графен имеет элементарную ячейку с двумя неэквивалентными атомами углерода, A и B (все другие атомы могут быть представлены в любой подходящей комбинации двух единичных векторов a_1 и a_2), как показано на рис. 5(а). Обратная решетка графена с единичными векторами b_1 и b_2 и точками высокой симметрии показана на рис. 5(б). Элементарная ячейка показана в виде пунктирного ромба с двумя атомами углерода (A и B). Также показаны точки высокой

симметрии (Г, K, M) в первой зоне Бриллюэна, которая имеет форму шестиугольника.

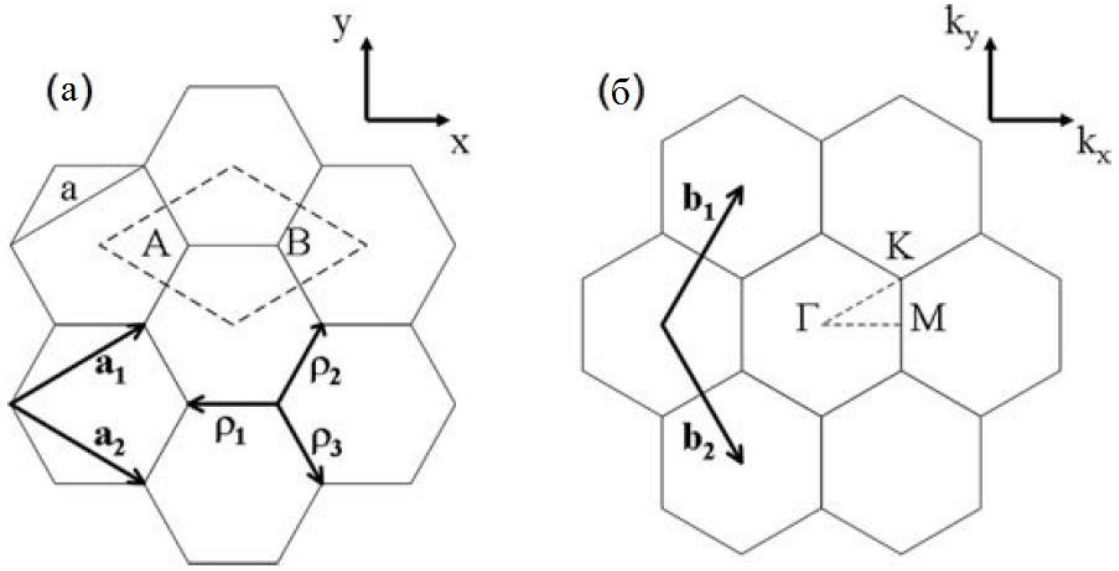

Рис. 5. (а) Реальное пространственное представление графеновой решетки. (б) Обратная решетка графена с единичными векторами b_1 и b_2 [16]

Чтобы найти зонную структуру графеновых орбиталей, нужно найти решения уравнения Шрёдингера

$$H\psi = E\psi, \tag{1.3}$$

где H – гамильтониан, ψ – полная волновая функция, а E – энергия электронов на π–орбиталях графена. Это уравнение приводит к следующей формуле для зависимости энергии от волнового вектора:

$$E = E_0 \mp \gamma_0 \left(1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{1.4}$$

где γ_0 – интеграл переноса, он измеряет силу обменного взаимодействия между ближайшими соседними атомами.

В формуле (1.4), отрицательный знак обозначает валентные зоны графена, образованные связующими π–орбиталями, в то время как положительный знак представляет зоны проводимости, образованные

антисвязывающими π^*–орбиталями. Дисперсионное соотношение в формуле (1.4) построено на рис. 6 вдоль точек высокой симметрии в обратном пространстве с $E_0 = 0$. Поверхностные и контурные графики рассеяния энергии также показаны на рис. 7(а) и (б) соответственно. Главная особенность энергетической дисперсии графена – это шесть K точек в углах первой зоны Бриллюэна, где зона проводимости и валентная зона пересекаются таким образом, что запрещенная зона равна нулю только в этих точках. Стоит отметить, что две точки K (K_1 и K_2) неэквивалентны из–за симметрии (они произошли от двух неэквивалентных атомов в элементарной ячейке). Круглый контур вокруг каждой K точки на рис.7(б) указывает на коническую форму дисперсии вблизи каждой K точки [16].

Плотностью электронных состояний (density of states, DOS) называется число разрешённых состояний электронов в единичном интервале энергий [18]. Плотность состояний в графене может быть получена из соотношения дисперсии энергии, которая оказывается равной нулю на уровне Ферми. Поэтому графен является полупроводником с нулевой запрещенной зоной. Наклон дисперсии конической формы вблизи K точек пропорционален скорости Ферми электронов в графене ($\upsilon_F = 8 \times 10^5$ м/с):

$$\left.\frac{dE}{dk}\right|_K = \frac{\sqrt{3}}{2} a\gamma_0 = \hbar\upsilon_F. \qquad (1.5)$$

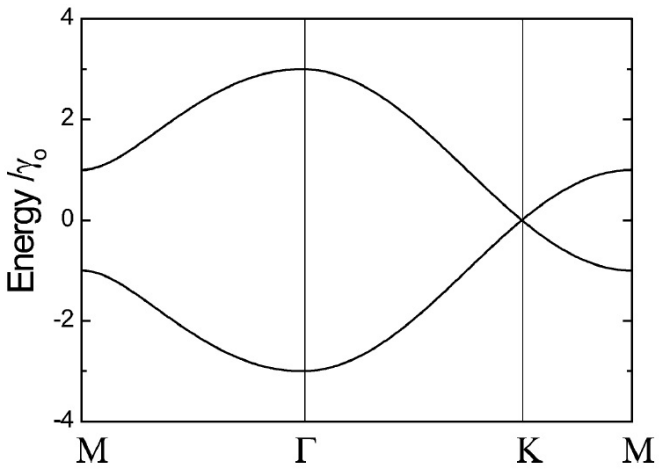

Рис. 6. Дисперсия энергии графена вдоль точек высокой симметрии [16]

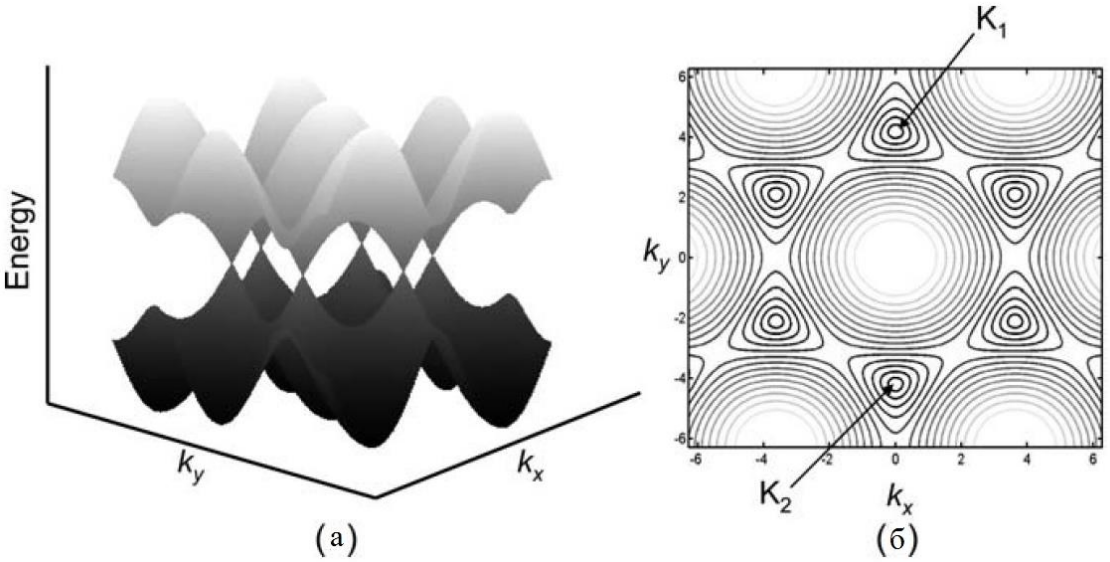

Рис. 7. (а) Поверхность и (б) контур рассеяния энергии в графене [16]

Так как рассматривается только дисперсия энергии вблизи K точек, полученные результаты, с некоторыми упрощениями, все же должны быть хорошим приближением для понимания свойств переноса электронов [16].

1.3. Электронные свойства ОСУНТ

Поскольку ОСУНТ представляет собой свернутый графен, зонная структура может быть построена из структуры графена путем наложения

соответствующего граничного условия на ОСУНТ [16]. Если рассматривать ОСУНТ как бесконечно длинный цилиндр, то с ним можно связать два волновых вектора. Волновой вектор $k_{||}$, параллельный оси ОСУНТ, является непрерывным, поскольку предполагается, что ОСУНТ бесконечно длинная, а волновой вектор $k_{\perp}$, который находится вдоль поперечного сечения ОСУНТ, должен удовлетворять периодическому граничному условию (т.е. волновая функция повторяется после оборота 2π вокруг ОСУНТ)

$$k_{\perp}C = \pi d k_{\perp} = 2\pi l, \qquad (1.6)$$

где d – диаметр ОСУНТ, а l – целое число.

Это граничное условие приводит к квантованным значениям допустимого $k_{\perp}$ для ОСУНТ. Одномерная зонная структура ОСУНТ может быть получена из поперечного сечения энергетической дисперсии двумерного графена с этими разрешенными $k_{\perp}$ – состояниями, как показано на рис. 8(а). Разрешенные состояния в ОСУНТ представлены пунктирными линиями. Это называется “zone–folding” схемой получения зонной структуры ОСУНТ [16].

Каждое поперечное сечение дает одномерный поддиапазон. Следовательно, одномерные зонные структуры ОСУНТ определяются расстоянием между разрешенными состояниями $k_{\perp}$ и их углами относительно поверхности зоны Бриллюэна графена, которая, в свою очередь, определяется диаметром и хиральностью ОСУНТ, то есть индексами хиральности. В частности, зонная структура вблизи уровня Ферми, является наиболее подходящей с точки зрения транспортных свойств, она определяется допустимыми $k_{\perp}$ – состояниями, наиболее близкими к K точкам. Когда разрешенные состояния $k_{\perp}$ проходят непосредственно через точки K, как показано на рис. 8(б), дисперсия энергии показывает две линии, пересекающиеся на уровне Ферми без запрещенной зоны [16].

Если разрешенные $k_{\perp}$ – состояния находятся на удалении от точки K, как показано на рис. 8(в), то образуются две параболические полосы с

запрещенной энергетической зоной. Следовательно, можно ожидать два различных типа ОСУНТ в зависимости от индексов хиральности: металлические ОСУНТ без запрещенной зоны, как на рис. 8(б), и полупроводниковые ОСУНТ с запрещенной зоной, как на рис. 8(в).

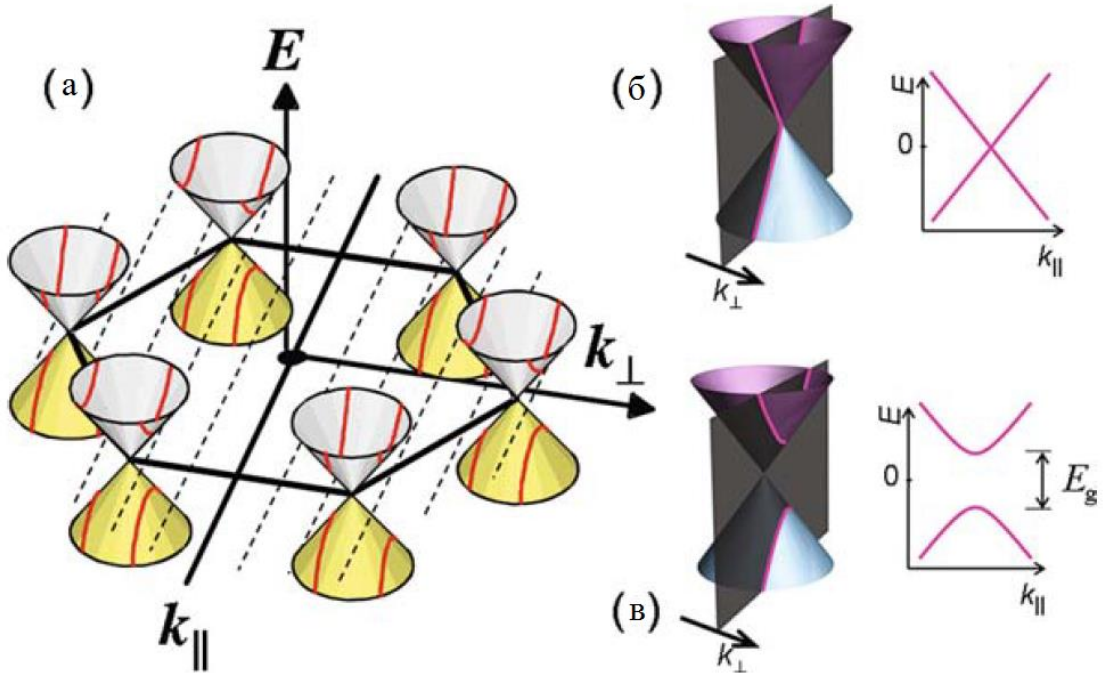

Рис. 8. (а) Первая зона Бриллюэна графена с конической дисперсией энергии в шести точках K. Увеличение масштаба дисперсии энергии вблизи одной из точек K и её поперечное сечение для (б) металлической ОСУНТ и (в) полупроводниковой ОСУНТ [16]

Зигзагообразные ОСУНТ, представленные индексом хиральности $(m,\ 0)$, могут быть металлическими или полупроводниковыми. В данном случае граничное условие приобретает вид:

$$k_x m a = 2\pi l. \qquad (1.7)$$

Когда m кратно 3 ($m = 3q$, где q – целое число), то существует допустимое значение волнового вектора в плоскости элементарной ячейки k_x, которое совпадает с точкой K, которая имеет координаты $(0,\ 4\pi/3a)$. Можно осуществить замену,

$$k_x = \frac{2\pi l}{ma} = \frac{Kl}{2q}. \quad (1.8)$$

Тогда всегда есть целое число l, равное $2q$, которое заставляет k_x проходить через K точки, так что ОСУНТ с $m = 3q$ обладают металлическим типом электрической проводимости (без запрещенной зоны), как показано на рис. 8(б).

Существует два случая, когда m не кратно 3. Если $m = 3q + 1$, то можно найти k_x, ближайшее к точке K при $l = 2q + 1$, что представлено на рисунке 8(в). Аналогичным образом, для $m = 3q - 1$ может быть найдено ближайшее разрешённое состояние k_x при $l = 2q - 1$. Для обоих случаев k_x отклоняется от точки K на:

$$\Delta k_x = \frac{K}{2}\frac{1}{3q \pm 1} = \frac{2}{3d}. \quad (1.9)$$

Следовательно, наименьшее смещение между допустимым значением k_x и точкой K обратно пропорционально диаметру. Тогда запрещенная зона E_g определяется из наклона конуса около точек K:

$$E_g = 2 \times \frac{\partial E}{\partial k} \times \frac{2}{3d} = 2\hbar v_F \left(\frac{2}{3d}\right) \approx 0{,}7\,\frac{\text{эВ}}{d(\text{нм})}. \quad (1.10)$$

Полупроводниковые ОСУНТ ($d = 0{,}8 - 3$ нм) имеют запрещенную зону порядка 0,2 – 0,9 эВ, обратно пропорциональную диаметру. Подобная операция с кресловидными ОСУНТ (m, n) приводит к выводу, что они всегда металлические.

Плотность состояний нанотрубки ($n(E)$) с одномерными поддиапазонами $\varepsilon(k)$, может быть рассчитана как:

$$n(E) = \frac{\partial N(E)}{\partial E} = \frac{2}{L}\sum_i \int dk\,\delta(k - k_i)\left|\frac{\partial \varepsilon}{\partial k}\right|^{-1}, \quad (1.11)$$

где k_i – корни уравнения $E - \varepsilon(k_i) = 0$. L – длина одномерной зоны Бриллюэна, а $N(E)$ – общее число электронных состояний на элементарную ячейку ниже заданной энергии E [16].

Нулевая плотность состояний вблизи уровня Ферми характерна для полупроводниковых нанотрубок (рис. 9(а)), если же плотность состояний вблизи уровня Ферми ненулевая, то это характеризует металлический тип проводимости (рис.9(б)) [16].

Особенностью плотности состояний ОСУНТ является наличие сингулярностей Ван Хова. Они проявляются в том, что, когда функция дисперсии энергии для энергетических зон проходит через локальные максимумы и минимумы, наблюдается резкий скачок плотности электронных состояний [17]. Как для параболических одномерных поддиапазонов ОСУНТ, так и для свободных электронов, DOS пропорционален $1/E^{1/2}$ и расходится для каждого начала поддиапазона, что приводит к так называемой сингулярности Ван Хова в одномерных системах [16]. В то же время, DOS обращается в ноль как $E^{1/2}$ в трёхмерных системах и через серию шагов в каждом начале поддиапазона в двухмерных системах. С другой стороны, зоны металлических систем могут быть аппроксимированы линейными дисперсиями, поэтому они приводят к конечной постоянной DOS. Решение уравнения (1.11) для ОСУНТ может быть записано следующим образом:

$$n(E) = \frac{2\sqrt{3}}{\pi^2}\frac{d}{\gamma_0 D}\sum_{m=-\infty}^{\infty} g(E, \varepsilon_m), \tag{1.12}$$

где

$$g(E, \varepsilon_m) = \begin{cases} \dfrac{|E|}{\sqrt{E^2 - {\varepsilon_m}^2}}, & |E| > |\varepsilon_m| \\ 0 & |E| < |\varepsilon_m| \end{cases}. \tag{1.13}$$

$g(E, \varepsilon_m)$ расходится, когда $E = \varepsilon_m$, что соответствует сингулярности Ван Хова и $g(E, 0) = 1$. Это приводит к появлению одномерной плотности

состояний для ОСУНТ, как показано на рис. 9(а) и (б) для полупроводниковых и металлических ОСУНТ соответственно. Пунктирными линиями обозначена плотность состояний графена. Стоит отметить, что для графена плотность состояний на уровне Ферми равна нулю [16].

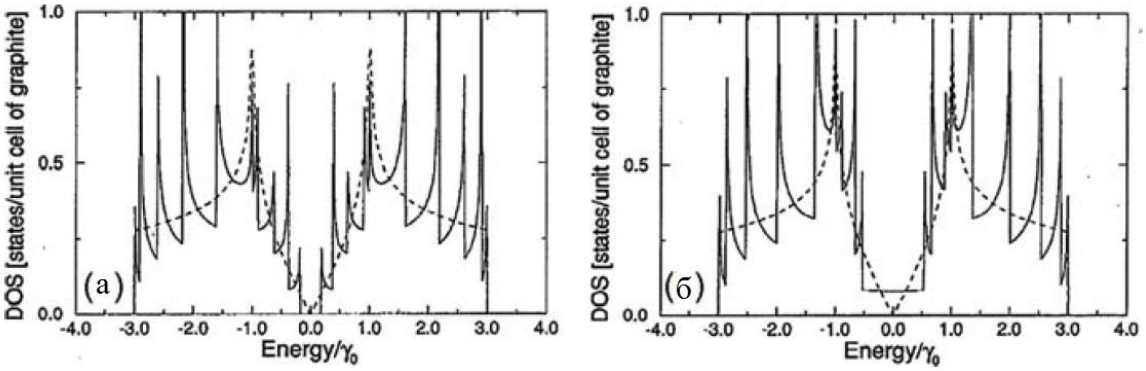

Рис. 9. Электронная плотность состояний для (а) (10,0) полупроводниковой и (б) (9,0) металлической ОСУНТ [16]

Хотя DOS графена в точках K равен нулю (нулевая запрещенная зона), он является конечным для металлических ОСУНТ из–за одномерных характеристик ОСУНТ. Вследствие нулевой запрещенной зоны и конечного DOS на уровне Ферми, металлические ОСУНТ являются действительно металлическими, в отличие от графена [16].

1.4. Исследование электронных свойств нанотрубок, допированных атомами неметаллов

Взаимодействие между нанотрубкой и адсорбатом может происходить посредством формирования локальных химических связей или нелокальных эффектов, например, переноса заряда. Во втором случае допирование нанотрубки может влиять на её электронные свойства путём увеличения энергии Ферми, как при донорном легировании, или же её уменьшения, как

при акцепторном легировании. Также, модификация структуры ОСУНТ, вследствие переноса заряда, изменения работы выхода и изменения уровня Ферми оказывает влияние на электрические, транспортные и оптические свойства [17].

Исследования влияния посторонних атомов на электронные свойства ОСУНТ (8,0) может быть осуществлено с помощью квантово-химического моделирования. Например, неэмперическое моделирование и исследование электронной структуры деформированной ОСУНТ (8,0) проводились Л.Б. да Сильвой с соавторами с целью получения датчиков для обнаружения присутствия химического вещества [8]. В исследовании предлагается альтернативный метод с использованием радиальной деформации, что вызывает фундаментальные изменения электронных свойств ОСУНТ, позволяя функционализировать поверхность трубки, чтобы обнаружить наличие молекул CO. Расчеты основаны на теории функционала плотности, использующей атомные орбитали для вычислений. Использован код SIESTA [19], который решает стандартные уравнения Кона–Шэма. Было выполнено исследование ОСУНТ (8,0) с диаметром 6,30 Å и деформацией (70% от начального состояния). Эта деформация соответствует давлению 16 ГПа. В суперячейке насчитывается 64 атома углерода и одна молекула CO. Было использовано пять k–точек в рамках специальной схемы k–точек Монкхорста–Пака для интегрирования зоны Бриллюэна вдоль оси трубки, что дает хорошее приближение для нанотрубки (8,0). Детализированность сетки для расчёта интегралов и представления плотности заряда и потенциала определяется плоской волной отсечки, значение энергии которой было принято 125 Рб. В качестве альтернативы рассматриваются допированные атомом кремния ОСУНТ (8,0), также рассматривается механизм адсорбции молекул CO над Si. Также было проведено сравнение ОСУНТ и трубок с атомом Si [8]. В результате исследования было установлено, что эффекты, оказываемые

деформацией трубок и легированием Si не накапливаются. Изучение электронных и структурных свойств ОСУНТ, легированной кремнием показало, что замещающее легирование атомом Si может вызывать изменения в химической реакционной способности и, следовательно, во взаимодействиях трубки с молекулами через примесные центры. Кремний оказался особым кандидатом для легирования с замещением, так как, в отличие от конфигурации sp^2, присутствующей в углероде, он предпочитает sp^3–подобное связывание, что приводит к тому, что одиночная орбиталь работает как ловушка для молекул. Когда атом C приближается к трубке над атомом Si, наблюдается полузаполненный уровень. Плотность электронного заряда наполовину заполненного уровня оказалась расположена вокруг области дефекта в ОСУНТ [8].

3. Карами Хорастами с соавторами было проведено исследование влияния адсорбции молекул кислорода и водорода на структурные и электрические свойства углеродных нанотрубок (8,0) [9]. Расчеты электронной структуры проводились в рамках теории функционала плотности с учётом спина с использованием метода ультрамягкого псевдопотенциала и PBE–формулировки приближения обобщенного градиента, реализованного в пакете Quantum–Espresso [20]. Была использована суперячейка с размерами 20,0×20,0×8,5 Å, содержащая две элементарные ячейки ОСУНТ (8,0) вдоль оси трубки. Эта суперячейка использовалась для моделирования идеальной нанотрубки, а также ОСУНТ (8,0), содержащей молекулы кислорода, что привело к покрытию одной молекулой газа двух элементарных ячеек. Поэтому взаимодействие между молекулами газа в соседних ячейках незначительно. Значение энергии плоской волны отсечки было принято 125 Рб. Зона Бриллюэна суперячейки составляет (1,1,12) k–точек в рамках специальной схемы k–точек Монкхорста–Пака. Утверждается, что молекула кислорода адсорбируется в виде мостиковой позиции вблизи углерод–углеродных

связей, параллельных оси трубки, в то время как молекула водорода находится над центром углеродного шестиугольника на стенке ОСУНТ. Величина С–С связи составила 1,53 Å [9]. Полученные результаты свидетельствуют об эндотермической хемосорбции O_2 на поверхности нанотрубки с большой энергией связи около 598 мэВ и значительном переносе заряда около 0,43 элементарного заряда на молекулу. В работе показано, что хемосорбция O_2 создает дырочные носители заряда в углеродной нанотрубке (8,0) и, таким образом, увеличивает работу выхода системы [9]. В случае молекулы водорода обнаружена слабая физическая сорбция на поверхности ОСУНТ (5 мэВ). Адсорбция H_2 на ОСУНТ также сопровождается дырочным легированием и приращением работы выхода ОСУНТ, в то время как перенос заряда между ОСУНТ и H_2 ничтожно мал. Рассчитаны полосы смещения в переходе H_2–ОСУНТ для изучения и описания наблюдаемого дырочного легирования в этой системе [9]. Также исследовано влияние оксигенации ОСУНТ на адсорбцию водорода, была найдена наиболее благоприятная конфигурация для адсорбции O_2 при которой молекула располагается в виде мостика, параллельно оси нанотрубки. В работе утверждается, что оксигенация ОСУНТ усиливает физическую сорбцию молекул водорода, также это отменяет дырочное легирование и, следовательно, уменьшает работу выхода системы [9]. Расчеты указывают на передачу значительного заряда (около 0,43 элементарного заряда на молекулу) из ОСУНТ на молекулу кислорода в окисленной ОСУНТ. В итоге, адсорбция кислорода на ОСУНТ усиливает локальную кривизну ОСУНТ возле области адсорбции, уменьшает её запрещённую зону до 0,41 эВ, создает некоторые дырочные носители заряда в системе (увеличивая проводимость p–типа) и увеличивает работу выхода системы от 4,34 до 4,89 эВ. Исследование системы H_2–ОСУНТ указывает на экзотермическую физическую сорбцию молекулы водорода на ОСУНТ (8,0) с энергией адсорбции около 5 мэВ. Несмотря на слабую физическую сорбцию,

молекула водорода сдвигает уровень Ферми системы и, следовательно, создает дырки в ОСУНТ. Это явление объясняется наблюдаемым изгибом полос на контакте H_2–ОСУНТ [9]. Также было обнаружено, что молекула водорода предпочитает адсорбироваться на ОСУНТ на противоположной стороне от адсорбированной молекулы кислорода, из–за увеличения кривизны ОСУНТ вблизи молекулы кислорода, адсорбция водорода аннигилирует наблюдаемые дырочные носители окисленной ОСУНТ и снижает работу выхода системы с 4,89 до 4,63 эВ [9].

Д.С. Сореску с соавторами для изучения адсорбции атомов O и молекул O_2 на графите и на одностенной углеродной нанотрубке (8,0) были использованы расчеты в рамках теории функционала плотности с учетом спина с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA) PW91 Perdew, базисных наборов плоских волн и моделей пластин с периодическими граничными условиями [3,21]. Только валентные электроны были представлены в расчетах явно; взаимодействие валентного ядра описывается ультрамягкими псевдопотенциалами (Vanderbilt–type), разработанными Крессе и Хафнером [22]. В разложении по плоским волнам использовалось ограничение энергии 396 эВ. Это значение было взято в качестве компромисса для обеспечения как конвергенции энергии, так и для сокращения времени вычислений и требований к памяти. Тесты для энергии связи O_2 на нанотрубке (8,0) показали, что при этой энергии отсечки может быть достигнута сходимость в пределах 0,3 ккал/моль. Зоны Бриллюэна для суперячеек из нанотрубок составляли 2×1×2 k–точек в рамках специальной схемы k–точек Монкхорста–Пака. Расчеты проводились с использованием пакета моделирования Vienna ab initio (VASP) [23]. Для расчета нанотрубок суперячейка содержала четыре гексагональных кольца вдоль оси трубки, помещенных в ортогональную коробку с размерами 12×15×8,52 Å. Для систем с адсорбированным атомом O или молекулой O_2 использовались те же

суперячейки, что и для изолированных видов нанотрубок. Для нанотрубки самый большой размер ячейки был взят вдоль плоскости, которая содержит ось нанотрубки и адсорбированный O или O_2. Равновесные конфигурации определялись релаксацией всех атомов в суперячейке. Было обнаружено, что атом O связывается с графитом и наружными/внутренними поверхностиями нанотрубки для получения стабильных эпоксидоподобных структур. Наиболее стабилен эпоксид на наружной поверхности нанотрубки с расчетной энергией адсорбции 44 ккал/моль на графите и 69 и 26 ккал/моль на наружных и внутренних стенках ОСУНТ (8,0) соответственно. На основании этих результатов можно сделать вывод, что реакция O_2 с наружной стенкой нанотрубки (8,0) даёт две пространственно разделенные эпоксидные группы [3]. Реакция является экзотермической, хотя такой процесс имеет высокий барьер. Для O_2 присуща как химическая, так и физическая сорбция. Физическая сорбция слаба (энергия адсорбции 0,9 ккал/моль) на поверхности графита и нанотрубок (8,0). Расчеты также показывают, что O_2 может химически связываться с поверхностью графита и ОСУНТ, образуя кольцевую структуру с неповрежденной связью O–O. Этот вид связи метастабилен и неустойчив на графите и на внутренней поверхности нанотрубки. Тем не менее, на внешней поверхности ОСУНТ он рассчитывается как нестабильный (эндотермический), всего 10,2 ккал/моль. Авторами исследования выдвинуто предположение, что адсорбция O_2 с образованием этих хемосорбированных частиц имеет большие (50 ккал/моль) барьеры [3]. Анализ Милликена показывает, что между нанотрубкой (8,0) и хемосорбированным атомом O или молекулой O_2 происходит значительный перенос заряда (0,3 – 0,5 элементарного заряда) [3].

Валерией Вердинелли с соавторами была изучена адсорбция водорода на легированной атомом Ru зигзагообразной углеродной нанотрубке (8,0) с использованием теории функционала плотности [10]. Моделирование в

рамках теории функционала плотности было реализовано с использованием пакета моделирования Vienna ab initio с учётом спина [23]. Обобщенное приближение градиента псевдопотенциала Perdew–Burke–Ernzerhof и проецируемой волны (PAW) также были использованы для расчетов [24]. Для всех расчетов принят базисный набор плоских волн с энергией отсечки 700 эВ. Зона Бриллюэна суперячейки была разбита на (1,5,1) k–точек в рамках специальной схемы k–точек Монкхорста–Пака. Поправки Ван–дер–Ваальса описаны методом DFT–D2 Grimme [25]. В качестве модельной системы была выбрана ОСУНТ (8,0), смоделированная суперячейкой 20×8,5×20 Å, содержащей 64 атома углерода. Разделение по направлениям x и z достаточно велико, чтобы избежать взаимодействия между адсорбатами и изображениями ОСУНТ. Полная сходимость энергии и силы на атомах составляли менее 10^{-4} эВ и 0,01 эВ/Å, соответственно. Самосогласованные расчеты считались сходящимися, когда разница в значениях полной энергии системы между последовательными шагами не превышала 10^{-5} эВ. Кроме того, расчеты считались сходящимися с использованием того же критерия [10]. Были рассмотрены четыре возможных варианта позиции легирования на поверхности ОСУНТ. Для анализа электронной структуры и связи была использована плотность электронных состояний и населенность перекрытия (OP) [26-30], чтобы пролить больше света на взаимодействие C–Ru–H. Было обнаружено, что наиболее стабильное местоположение для одного атома Ru находится над позицией с энергией адсорбциии $E_{ads}(Ru) = -2{,}133$ эВ. Легирование Ru увеличило энергию адсорбции водорода почти на 46% по сравнению с идеальной ОСУНТ. Когда молекула водорода рассматривается на Ru/ОСУНТ, то энергия адсорбции составляет $E_{ads}(H_2) = -0{,}697$ эВ. Для изучения эволюции химической связи были рассчитаны: плотность состояний и плотность населения с перекрытием состояний (OPDOS) [10]. Связи C–C взаимодействуют с Ru и ослабляются после адсорбции. Сильные связи Ru–H

образуются в процессе адсорбции водорода за счет связей C–Ru. Длина связи Ru–C после адсорбции составляет 2,266 Å. Когда атом H, адсорбированный на легированной Ru ОСУНТ, расположен сверху Ru, расстояния C–Ru увеличиваются на 7%, а расстояние Ru–H увеличивается с 1,596 Å (свободная молекула Ru–H) до 1,670 Å (система H–Ru/ОСУНТ) [10]. В то время как молекула водорода адсорбируется на легированной Ru ОСУНТ, связь H–H значительно ослабевает и удлиняется от 0,750 до 2,346 Å. Угол C–Ru–C уменьшается до 77,0 – 68,0°, а угол H–Ru–H увеличивается на 25%, пока он не составит молекулу Ru–H_2. Атом переходного металла индуцирует магнитное основное состояние, когда он адсорбируется на ОСУНТ (8,0) и уменьшает ширину запрещённой зоны с 0,58 до 0,40 эВ. Легированная Ru ОСУНТ усиливает адсорбцию водорода. Эта энергия изменяется от $-1{,}595$ эВ (на идеальной ОСУНТ) до $-2{,}330$ эВ [10]. Адсорбция молекулы водорода на легированной Ru ОСУНТ диссоциативна ($E_{ads} = -0{,}697$ эВ), что приводит к улучшению адсорбции H_2 по сравнению с адсорбцией на идеальной ОСУНТ. Эти адсорбционные процессы происходят при взаимодействии H–Ru–C. H взаимодействует со своей орбиталью 1s, а Ru в основном с $5p_z$ и $4d_{z^2}$, и C с $2p_z$, так как эти орбитали перпендикулярны поверхности, и они легче перекрываются адсорбатами. В результате моделирования длины C–C связей составили: Ru–ОСУНТ – 1,407 Å; H–ОСУНТ – 1,405 Å; H_2–ОСУНТ – 1,416 Å; H_2–Ru/ОСУНТ – 1,417 Å [10].

Хонг-Мэй Ваном с соавторами исследовано влияние допирования ОСУНТ (8,0) атомом фосфора на структурные, электронные и магнитные свойства нанотрубки [4]. Были проведены расчеты теории функционала плотности с использованием двойного числового базиса с функцией поляризации (базис DNP), реализованного в пакете DMol3 [31]. Для расчетов был выбран функционал PBE в рамках приближения обобщенного градиента [24]. Чтобы смоделировать расширенный графен, от объемной графитовой

структуры был отделён один слой, состоящий из 50 атомов углерода, который был помещён в тетрагональную суперячейку с размерами 17,22×17,22×30 Å. Размер этой используемой суперячейки достаточно велик, чтобы полностью избежать взаимодействия изображений. Диаметр ОСУНТ (8,0) составил 6,26 Å. Размер блока моделирования считался равным 30×30×8,52 Å из–за его одномерной природы. Для графеновых систем отбор проб в k–пространстве производился с помощью специальных k–точек 2×2×1, а k-точка 1×1×2 использовалась для систем ОСУНТ вдоль направления оси трубки. Был использован Метод Хиршфельда [32]. Расчеты теории функционала плотности выполнялись без каких-либо ограничений симметрии, в которых сходимость по энергии, силе и смещению была установлена равной 10^{-5} Хартри, 0,001 Хартри/Å и 0,005 Å соответственно. Чтобы обеспечить качественные результаты, в расчетах был выбран глобальный радиус отсечки в реальном пространстве, равный 4,6 Å. Размазывание электронных орбиталей было принято за 0,005 Хартри. Диаметр ОСУНТ (8,0) при легировании атомом фосфора составил 7,43 Å, что изменяет форму поперечного сечения ОСУНТ (8, 0) от круглого до слегка овального. Адсорбция NH_3 и H_2O на легированном фосфором графене или ОСУНТ (8,0) оказалась очень слабая с малыми E_{ads} (меньше −0,20 эВ), большими длинами связи (больше 3,00 Å) и пренебрежимо малым переносом заряда (меньше 0,02 элементарного заряда), которые аналогичны значениям для идеального графена и ОСУНТ [4]. Таким образом, NH_3 и H_2O могут быть физически адсорбированы на двух материалах посредством Ван–дер–Ваальсовых взаимодействий. Это ожидалось авторами исследования, поскольку молекулы NH_3 и H_2O обладают способностью к донорству и предпочитают вносить свои электроны в субстраты, в то время как атомы фосфора в углеродных наноструктурах также действуют как доноры, что приводит к физической адсорбции NH_3 и H_2O на двух легированных материалах [4]. Молекулярный O_2 является относительно

сильной электроноакцепторной молекулой. Связывание O_2 с легированным фосфором графеном и ОСУНТ (8,0) значительно увеличивается из–за наличия адатома в графене или ОСУНТ [4]. При адсорбции молекулы O_2 на двух легированных наноматериалах боковая конфигурация является наиболее стабильной конфигурацией, которая характеризует адсорбцию O_2, параллельной поверхности графена или ОСУНТ, путем образования двух химических связей с атомом фосфора. Здесь синглетное состояние является основным состоянием, то есть спиновая поляризация легированного фосфором графена и ОСУНТ (8,0) исчезает при хемосорбции O_2. Причина в том, что для атомов фосфора в двух конфигурациях наблюдаются три связи P–C и две связи P–O, что приводит к образованию пяти ковалентных связей для атома P и равняется пяти валентным электронам элемента P. В результате не остается неспаренного электрона, что приводит к отсутствию намагниченности [4]. Кроме того, адсорбция O_2 на легированном фосфором графене ($E_{ads} = -1{,}12$ эВ) немного сильнее, чем на адсорбированной ОСУНТ (8,0) ($E_{ads} = -0{,}92$ эВ). Другими словами, легирование фосфором делает графен более химически активным, чем ОСУНТ, что противоречит общепринятому мнению, что графены химически менее активны, чем ОСУНТ. В двух наиболее стабильных конфигурациях наименьшая длина связи P–O составляет 1,63 и 1,65 Å для легированного графена и ОСУНТ соответственно [4]. Существует только два (0,71 и 0,69 элементарного заряда) переноса заряда от двух субстратов к 2π орбиталям O_2, что приводит к удлинению связи O–O адсорбированного O_2 с 1,22 Å до 1,57 Å и 1,57 Å, что является типичным значением пероксогрупп. Это говорит о том, что легированный фосфором графен или ОСУНТ обладают потенциалом для развития окислительного катализа, такого как безметалловый катализ для реакций восстановления кислорода. Для адсорбции NO_2 на легированном фосфором графене или ОСУНТ (8,0) наиболее стабильной является

конфигурация, в которой атом фосфора присоединен к одному атому кислорода молекулы NO_2 с нитритной конфигурацией [4]. Длина связи P–O составляет 1,53 Å и 1,54 Å для графена и ОСУНТ соответственно. Адсорбция NO_2 вызывает локальную структурную деформацию как субстрата, так и молекулы NO_2. Например, самая короткая длина C–P связи графена и ОСУНТ увеличивается до 1,74 Å и 1,72 Å, в то время как O–N связь NO_2 на стороне атома фосфора значительно удлиняется с 1,21 Å в изолированном NO_2 до 2,16 Å и 2,03 Å, соответственно. Другими словами, адсорбированная молекула NO_2 восстанавливается в NO, оставляя атом кислорода, адсорбированный на атоме фосфора, что позволяет предположить, что легированный фосфором графен или ОСУНТ могут быть эффективными катализаторами восстановления NO_2 [4]. Рассчитанные энергии адсорбции NO_2 на легированном фосфором графене и ОСУНТ составляют $-1{,}94$ и $-1{,}79$ эВ соответственно. Кроме того, молекула NO_2 действует как сильный акцептор электронов или как примесь p–типа, потому что значительное количество заряда (0,39 и 0,38 элементарного заряда) переносится от графена или ОСУНТ к молекуле NO_2. Конечная конфигурация является самой низкой энергетической формой для NO, адсорбированного на легированном фосфором графене и ОСУНТ [4]. Энергии адсорбции составляют $-0{,}42$ и $-0{,}37$ эВ соответственно. Длина образованных связей N–P составляет 2,29 и 2,33 Å. Между тем, около 0,20 и 0,13 элементарного заряда переносятся из легированного фосфором графена и ОСУНТ к NO, что удлиняет связь N–O в NO от 1,09 Å до 1,18 Å и 1,17 Å. Что касается энергии адсорбции и переноса заряда, ожидается, что легированный фосфором графен или ОСУНТ могут быть использованы для обнаружения молекулы NO [4]. В работе установлено, что: Во–первых, адсорбция NH_3 и H_2O на N– и PN–легированных ОСУНТ или графенах является слабой с точки зрения малых энергий адсорбции и большого расстояния между ними [4]. Этот факт указывает на то, что эти легированные углеродные наноструктуры не могут

быть использованы для обнаружения NH_3 и H_2O. Во–вторых, взаимодействие молекулы O_2 с легированной N ОСУНТ или графеном является слабым, в то время как сила связывания на PN–легированной ОСУНТ и графене является достаточно существенной из-за больших энергий адсорбции ($-1{,}50$ эВ для PN–легированной (8,0) ОСУНТ) и $-1{,}66$ эВ для PN–легированного графена) [4]. Другими словами, PN–легированные ОСУНТ или графен могут быть многообещающими кандидатами на роль окислительного катализатора. В–третьих, для молекулы NO_2 ее энергии адсорбции на N–легированных (8,0) ОСУНТ и графене составляют $-0{,}70$ и $-0{,}49$ эВ соответственно [4]. Таким образом, эти два наноматериала могут быть использованы для обнаружения молекулы NO_2. Кроме того, для молекулы NO_2 адсорбция усиливается на PN–легированных ОСУНТ и графене, что сопровождается диссоциацией одной из связей N–O в NO_2. Следовательно, два PN–легированных соединения являются хорошими преобразователями NO_2 в NO, что аналогично P–легированной ОСУНТ или графену. В–четвёртых, адсорбция NO на четырех субстратах является довольно слабой, что свидетельствует о том, что их нельзя использовать для определения молекулы NO [4]. Исходя из вышеизложенного, авторами исследования ожидается, что N–легированная ОСУНТ или графен могут быть использованы для обнаружения NO_2, в то время как P–легированный графен является хорошим кандидатом в качестве датчика для NO с точки зрения оптимальных энергий адсорбции [4]. Понятно, что слабое взаимодействие между адсорбатами и субстратами (меньше $-0{,}30$ эВ) не может вызвать изменения электронной проводимости газовых датчиков [4]. Тем не менее, слишком сильное взаимодействие между молекулами газа и датчиками (больше 1,00 эВ) затрудняет повторное использование датчиков, вследствие затруднения восстановления исходного состояния [4]. Результаты показывают, что легирование атомом фосфора меняет геометрическую структуру ОСУНТ, в результате чего атом фосфора и ближайшие к нему атомы

углерода начинают выпирать из стенки ОСУНТ. Высота между выступающим атомом P и поверхностью ОСУНТ составляет около 0,78 Å. Диаметр трубки в плоскости адсорбции атома увеличился на 1,17 Å, а форма сечения напоминает овал. Кроме того, происходит индуцирование локализованных электронных состояний ОСУНТ, тем самым изменяются электронные свойства и появляется проводимость n–типа. Между тем, из–за легирования фосфором ОСУНТ проявляет магнитные свойства со спиновым магнитным моментом 0,99 μ_B из–за переноса части заряда с адсорбированного атома фосфора. Адсорбция атома фосфора вызывает новые состояния внутри зонной структуры ОСУНТ (8,0), которые появляются вблизи уровня Ферми. ОСУНТ, легированная атомом P имеет полупроводниковый характер с узкой шириной запрещенной зоны 0,11 эВ, кроме того, известно, что P–атом выступает в качестве донора, когда он присоединён к ОСУНТ, поэтому P–легированная ОСУНТ (8,0) является полупроводником n–типа [4].

Также Д. Вэйем с соавторами изучалось влияние азотзамещающего легирования на транспортные свойства одностенной углеродной нанотрубки (8,0) [33]. В частности, рассматривались системы $C_{63}N_1$, $C_{62}N_2$ и $C_{61}N_3$ с различным положением атомов азота для каждого варианта. Для расчёта были использованы неравновесные функции Грина (NEGF) в реальном пространстве в сочетании с моделированием на основе теории функционала плотности [34]. Расчет основан на теории функционала плотности в приближении LDA и транспортных характеристиках азотно–легированной ОСУНТ. Было установлено, что энергия Ферми практически не зависит от количества внедрённых атомов азота и их размещения [33]. Энергия Ферми устанавливается на уровне 6,1 эВ. Результаты показывают, что замещение атомов C на N превращает полупроводниковую нанотрубку в квазиметаллическую, имеющую нелинейную вольт–амперную характеристику (ВАХ) из–за новых полос, возникающих в зонной структуре.

Транспортные свойства легированных нанотрубок чувствительны не только к концентрации N, но и к распределению N при фиксированных концентрациях [33]. Кроме того, N–легированные нанотрубки обладают хорошими транспортными свойствами при конечном напряжении смещения, когда количество атомов углерода, разделяющих два атома N в элементарной ячейке больше или равно 3, и ток увеличивается с увеличением концентрации N [33].

Сын – Хун Джи с соавторами изучено влияние оксигенации на электронные и транспортные свойства углеродных нанотрубок [35]. Для организации расчетов был использован метод полной энергии псевдопотенциала ab initio с целью изучения влияния кислорода на электронные и магнитные свойства ОСУНТ (8,0). Для обменно–корреляционного потенциала было принято приближение локальной плотности. Для исследования спин-поляризационного эффекта молекулы кислорода также использовано приближение локальной спиновой плотности (LSDA). Расстояние между центрами ближайших трубок в суперячейке составляет 13,23 Å, а длинна C–C связей составляет 7 Å. Обнаружено, что молекулы O_2 адсорбируется на стенке трубки с энергией связи около 0,25 эВ и длинной связи 2,7 Å [35]. Предполагается, что между углеродом и кислородом для краевых состояний валентной зоны наблюдается слабая гибридизация. Рассчитанная плотность состояний показывает, что слабая связь приводит к появлению проводящих состояний вблизи запрещенной зоны. Также предполагается, что передача заряда от углеродной нанотрубки к каждой молекуле кислорода составляет около 0,1 элементарного заряда [35]. Расчет LSDA показывает, что молекулы O_2, адсорбированные на нанотрубках, остаются в спин–триплетных состояниях и могут существенно влиять на магнитные свойства углеродных нанотрубок [35].

Сын Ми Ли с соавторами проведены систематические расчеты механизма адсорбции и хранения водорода в углеродных нанотрубках при

нулевой температуре [36]. Для расчетов был использован самосогласованный метод плотной связи на основе функциональной плотности заряда (SCC–DFTB) [36]. Метод SCC–DFTB использует численное описанние s и p атомных орбиталей для углерода и s орбиталей для водорода. Гамильтоновы и матричные элементы перекрытия оцениваются двухцентровым подходом. Перенос заряда учитывается путем включения схемы самосогласования для зарядов Милликена на основе разложения энергии Кона–Шэма второго порядка по флуктуациям плотности заряда. Затем, диагональные элементы используемой гамильтоновой матрицы модифицируются зависящими от заряда вкладами для описания изменения атомных потенциалов в результате переноса заряда. Недиагональные элементы имеют дополнительные зарядозависимые члены из–за кулоновского потенциала ионов. Чтобы проверить достоверность подхода SCC–DFTB, также выполняется современный метод, включающий расчеты полной энергии DF на основе приближения локальной плотности и приближении обобщенного градиента [36]. Энергия обменной корреляции в LDA параметризована схемой Пердью и Вана, а исправленный обменный функционал Бекке был использован в расчетах в GGA [21]. При расчете учитываются все орбитали, включая остовные электроны. В двухзначном базисном наборе орбитали C–2s и C–2p представлены двумя базисными функциями, а для описания поляризации используется волновая функция 3d–типа для атома углерода. Критерий конвергенции для оптимизации структуры состоит в том, что все силы меньще или равны 0,001 ae., а изменение энергии для плотности заряда на самоитерацию меньще или равно 10^{-5} Хартри. Оптимизация структуры осуществляется с помощью схем SCC–DFTB и LDA. Расчеты GGA выполняются со структурами, оптимизированными LDA, когда это необходимо. Стоит отметить, что расчеты действительны при нулевой температуре. В результате выявлено несколько ключевых промежуточных

состояний адсорбции водорода [36]. Атомы водорода могут храниться в капилляре через стенку трубки с помощью механизмов filp–in и kick–in, разрушая середину C–C связи, но сохраняя при этом стабильность стенки нанотрубки [36]. В процессах извлечения водорода молекула H_2 сначала диссоциирует и адсорбируется на внутренней стенке, а затем извлекается на наружную стенку [36].

Ни Мэй–Йен с соавторами исследована адсорбция молекул водорода на легированной никелем ОСУНТ [37]. Расчеты выполнены с использованием пакета DMol3 в рамках теории функционала плотности [31]. Многоэлектронный расчет используется с двойным числовым и поляризационным базисом, установленным в приближении обобщенного градиента PW91 [21]. Адсорбция молекулы H_2 на ОСУНТ (8,0), легированной никелем, обрабатывается в триклинной суперячейке размером 2,0×2,0×0,844 нм. Параметр решетки вдоль оси нанотрубки равен удвоенному периоду (8,0) ОСУНТ, а параметры решетки в оставшихся направлениях достаточно велики, чтобы игнорировать влияние соседних трубок. Для оптимизации геометрии используется схема Монкхорста–Пака в зоне Бриллюэна с 1×1×5 k–точками. Молекула водорода расположена над шестиугольником, параллельно оси ОСУНТ. После оптимизации, расстояние между молекулой водорода и внешней стенкой ОСУНТ составляет 0,285 нм, а энергия связи составляет 76 мэВ [37]. Что касается внешней стенки ОСУНТ, то один атом Ni имеет тенденцию занимать место над связью C–C, и этот атом Ni может связывать максимум три H_2. Средняя энергия связи водорода, равная 0,67 эВ, указывает на то, что связывание происходит в результате физической сорбции и хемосорбции, что подходит для обратимого хранения водорода при умеренной температуре [37]. Для ОСУНТ, легированного димером Ni, атомы Ni могут работать в качестве катализатора, заставляя молекулу водорода автоматически диссоциировать на два атома H, тем самым создавая связи с атомами Ni. В

целом, атомы Ni, легированные на ОСУНТ, могут влиять на накопление водорода путем прямой молекулярной хемосорбции молекул H_2 или диссоциации молекул H_2 в качестве катализатора [37].

Ик–Жан Сю (Yi–Jun Xu) с соавторами была изучена адсорбция N_2 на кромках металлической и полупроводниковой ОСУНТ (8,0). В настоящей работе использовался двухуровневый подход ONIOM [14,38]. Для обработки высокого уровня применялся метод функциональной плотности B3LYP. Полуэмпирическим методом PM3 в сочетании со стандартным базисным набором 6–31G (d) был описан низкий уровень [39]. Подход ONIOM в настоящее время становится эффективным и незаменимым инструментом для понимания химической структуры и поверхностной реактивности одностенных нанотрубок, в частности, для прогнозирования поверхностной реактивности в отношении данной реакции. Оптимизация геометрии проводилась без ограничения степеней свободы. Все расчеты проводились по программе GAUSSIAN–98 [40]. Чтобы должным образом учесть эффект релаксации вокруг края ОСУНТ, изолированная ОСУНТ была первоначально оптимизирована. После этого производилась оптимизация ОСУНТ после адсорбции N_2 [14]. Было обнаружено, что молекула N_2 может быть хемосорбирована на краю дефектной зигзагообразной поверхности ОСУНТ, при этом в некоторой степени активируется связь N–N. Результаты расчетов находятся в точном согласии с недавними экспериментальными наблюдениями. В частности, предполагается, что зигзагообразные кромки ОСУНТ с открытыми кончиками являются гораздо более активными центрами адсорбции и активации N_2, что должно быть полезным для дальнейших исследований аспектов эксперимента и теории [14].

1.5. Исследование электронных свойств нанотрубок, допированных атомами металлов

Синифурай С. (Seenithurai S.) с соавторами исследовали одностенную углеродную нанотрубку легированную атомом алюминия с использованием расчетов на основе теории функциональной плотности для адсорбции атомов водорода [12]. Расчеты проводились с использованием кода DMol3, реализованного в Materials Studio 4.4 на основе теории функционала плотности [31]. DMol3 использует атомные орбитали в качестве базисных функций. Использование сферических атомных орбиталей в DMol3 приводит к минимизированным эффектам суперпозиции базисных наборов и дает хорошее описание даже для слабых связей. В этой работе был использован функционал LDA с Perdewe Wang Correlation (PWC) ввиду его надёжности, поскольку переоценка энергий связи может быть скомпенсирована за счёт дальнодействующего взаимодействия Ван–дер–Ваальса [41]. Учитывая данный факт, полуядерные псевдопотенциалы (DSPP) DFT были приняты для расчета, в котором остовные электроны заменены одним эффективным потенциалом, такой подход снижает вычислительные затраты. DSPP также вводят некоторую степень релятивистской коррекции в ядро. Волновые функции были расширены DNP [31]. DNP включает в себя поляризационную p–функцию на всех атомах водорода, которая является очень точной. Зона Бриллюэна суперячейки была разбита на (1,1,3) k–точек в рамках специальной схемы k–точек Монкхорста–Пака [12]. Чтобы ускорить оптимизацию геометрии, использовалось значение размытия 1 эВ с ограничениями симметрии во время оптимизации структур. Была использована суперячейка с размерами 28,83×28,83×8,52 Å, содержащая две элементарные ячейки ОСУНТ (8,0) вдоль оси трубки. В результате моделирования, средняя длина C–C связи в суперячейке ОСУНТ варьируется от 1,41 до 1,44 Å. Оптимизированная

структура ОСУНТ (8,0) имеет диаметр 6,20 Å. Расстояние Al–Al составляет 8,52 Å. Оказалось, что одиночный атом Al, расположенный на ОСУНТ (8,0), адсорбирует до шести молекул H_2 с энергией связи 0,201 эВ/H_2 [12]. Увеличив число атомов алюминия, можно увеличить число адсорбированных молекул H_2, однако при уменьшении расстояния между атомами Al эти атомы становятся всё больше склонными к агрегации, что мешает адсорбции водорода. Для понимания механизма адсорбции H_2 был проведен анализ прогнозируемой плотности состояний (PDOS) и заряда Хиршфельда [12]. Перенос заряда от Al к ОСУНТ является причиной усиленного взаимодействия между ОСУНТ и Al, и атомы Al действуют как адсорбирующие центры для молекул H_2, поляризуя их. В ОСУНТ (8,0), с равномерным распределением Al, каждый атом Al может связывать четыре молекулы H_2 без кластеризации, при этом емкость хранения составляет 6,15 масс.%. Оказалось, что энергия адсорбции лежит между необходимыми значениями для достижения адсорбции и десорбции в условиях, близких к окружающим. Оптимальным вариантом оказалась ОСУНТ (Al–4H_2), которая может быть использована в качестве высокоемкой среды хранения водорода в автомобилях [12].

Масудом Дарвишем Ганджи с соавторами был изучен механизм адсорбции молекулы глюкозы на идеальной и легированной атомом Pt одностенных углеродных нанотрубках с использованием Ван–дер–Ваальсовых функционалов плотности (vdW–DF) [5,42]. Расчеты были выполнены с использованием пакета моделирования SIESTA, который использует прямую диагонализацию гамильтониана Кона–Шэма [19]. Значение энергии плоской волны отсечки было принято 125 Рб. Сетки для зоны Бриллюэна построены по схеме Монкхорста–Пака, использованы k–точечные сетки размером 1×1×7. Структурные оптимизации выполняются с помощью метода сопряженных градиентов до тех пор, пока сила Хеллмана–

Фейнмана не станет меньше 0,02 эВ/Å. В направлении, перпендикулярном оси трубки, расстояние между повторяющимися элементами составляло не менее 20 Å, что обеспечило незначительное взаимодействие между соседними ОСУНТ. В работе показано, что молекула глюкозы сильно адсорбируется в наиболее стабильном состоянии Pt–легированной ОСУНТ (8,0) с энергией связи около 3,23 эВ (74,37 ккал/моль) [5]. Расчеты показали, что легированные атомами Pt нанотрубки имеют гораздо более высокую энергию связи, более высокую передачу заряда между взаимодействующими объектами и более короткие связи между ними, чем чистая нанотрубка, из–за хемосорбции молекулы глюкозы. Кроме того, плотность состояний указывает на то, что между глюкозой и легированной нанотрубкой видна орбитальная гибридизация, в то время как нет никаких доказательств гибридизации между молекулой глюкозы и чистой нанотрубкой. Следовательно, углеродная нанотрубка с Pt–покрытием может стать новым материалом для улучшения производства биосенсоров глюкозы [5]. Адсорбция молекулы глюкозы на идеальных нанотрубках была очень слабой из–за малой энергии адсорбции, большой величине связи и небольшой суммарной передачи заряда между взаимодействующими объектами [5].

Г. Ченом и Ю. Кавазоэ было изучено взаимодействие между одним атомом Pt и углеродной нанотрубкой [43]. Расчеты выполнялись с использованием пакета VASP в рамках теории функционала плотности [23]. Используются плоские волны с энергией отсечки 287 эВ. Для описания взаимодействия ядра и валентных электронов используется ультрамягкий псевдопотенциал. Решение уравнения Кона–Шэма вычисляется с помощью метода диагонализации матрицы, основанного на последовательном методе минимизации band–by–band и Puly–like смешивании плотности заряда [44,45]. Были примены супертетрагональные элементарные ячейки с параметром решётки 18,0 Å. Зона Бриллюэна суперячейки была разбита на (1,1,3) k–точек

в рамках специальной схемы k–точек Монкхорста–Пака. Оптимизация структуры была остановлена, когда силы, вызванные смещением атома в элементарной ячейке, сходились в пределах 0,01 эВ/Å. Выяснено, что лучший способ расположения атомов Pt на углеродных нанотрубках – это расположение мостикового типа, предпочтительнее на внешней стороне нанотрубки [43]. По сравнению с более крупной нанотрубкой Pt прочнее связываеться с внешней стенкой нанотрубки малого радиуса. Для исследованных углеродных нанотрубок малого радиуса адсорбция на внешней стороне примерно на 1,5 эВ сильнее, чем на внутренней. По сравнению с энергией связи Pt на графене, равной 1,73 эВ, связь на внешней стенке нанотрубки становится сильнее из–за её кривизны, а на внутренней стенке она становится слабее. Анализ плотности заряда и сила связывания показывают, что связь Pt–C должна быть слабой и ковалентной [43].

Хироши Накано с соавторами в 2006 году был изучен механизм адсорбции водорода на углеродной нанотрубке (8,0), допированной атомом Al [46]. Диаметр оптимизированной ОСУНТ (8,0) составляет 6,28 Å. Суперячейка имеет ромбическую систему, в которой параметр вдоль оси нанотрубки равен 4,22 Å, а стальные параметры равны 16,00 Å, в ней содержатся 32 атома C и один атом Al. В этом исследовании обсуждается влияние нанопроволок Al, обернутых в ОСУНТ, на адсорбцию водорода посредством анализа поверхности потенциальной энергии (PES) и моделирования MD [46]. Электронные структуры в периодических граничных условиях рассчитывались с помощью теории функционала электронной плотности с базисом плоской волны. Для обменно–корреляционных взаимодействий использовалось приближение обобщенного градиента, сформулированное Пердью и Ваном, и для каждого атома были приняты нормосберегающие псевдопотенциалы Хамана [21]. При каждом расчете электронной структуры выборочная k–точка ограничивалась только Г–точкой. Показана наибольшая

составляющая собственных значений и собственных векторов плотности тензора напряжений. Все вычислительные методы в этой работе были реализованы в Periodic Regional DFT [47]. Анализ потенциальной энергии показал, что в ОСУНТ, допированной Al, атом H стабилизировался не рядом с атомами C, а вокруг атома Al с энергией связи 2,81 эВ [46]. На внешней стенке ОСУНТ атом стабилизировался чуть выше атома C с энергией 2,93 эВ. С другой стороны, энергии связи атома H составляли 1,27 и 2,56 эВ внутри и снаружи первичной ОСУНТ, соответственно. Исходя из данного результата можно сделать вывод, что водород более стабилен вблизи ОСУНТ с добавлением Al, чем вблизи изолированной ОСУНТ. Также обнаружено, что когда атом H, находящийся в наиболее устойчивом состоянии активируется кинетической энергией 4 эВ, то атом H, содержащийся в ОСУНТ, легированной алюминием, начинает двигаться вдоль направления оси. Когда расстояние между атомами Al и H было небольшим, то на энергию связи адсорбции водорода атом Al оказывал существенное влияние. Было обнаружено, что атом Al изменяет электронную структуру первичной ОСУНТ и подавляет ее деформацию. Поэтому активированный атом Al играет важную роль для движения атома H в окрестности ОСУНТ [46].

Т. Йилдиримом с соавторами было продемонстрировано, что каждый атом Ti, адсорбированный на ОСУНТ, может связывать до четырех молекул водорода, что является замечательным и совершенно неожиданным открытием [13]. Для расчётов была использована минимизация сопряженного градиента, а также оптимизация как атомных позиций, так и оси с трубки. Расчёты энергии проводились в рамках плоско–волновой реализации приближения обобщенного градиента. Были использованы ультрамягкие псевдопотенциалы Вандербильта, а также специальная схема k–точек Монкхорста–Пака с интервалом 0,025 Å, что дает 5 k–точек вдоль оси трубки. Обнаружено, что энергии отсечки 350 эВ достаточно для того, чтобы полная

энергия сходилась в пределах 0,5 мэВ/атом. Расчеты выполнены в тетрагональной суперячейке 20×20×c Å, где c принимается равной двойной постоянной решетки ОСУНТ вдоль ее оси. Первая адсорбция H_2 является диссоциативной без энергетического барьера, в то время как последующие три адсорбции являются молекулярными со значительно удлиненными H–H связями [13]. При высоком покрытии Ti ОСУНТ может адсорбировать до 8 мас.% водорода. Механизм связывания может быть объяснён уникальной гибридизацией между Ti–d, водородным антисвязанием и C–p–орбиталями ОСУНТ [13].

Проводилось исследование контактных свойств соединений полупроводниковых углеродных нанотрубок (8,0) структуры Pd–ОСУНТ и графена Б.Дж. Куком с соавторами с помощью метода потенциального профиля [48]. Была показана роль контактной области и краевых эффектов в определении электрических свойств нанотрубки. Была продемонстрирована особая роль хиральности посредством сравнения с трубкой (10,0) и сравнения вольт–амперных характеристик. Высота барьера Шоттки комплекса Pd–ОСУНТ (8,0) составляет 0,4 эВ, а при контакте допированной нанотрубки с графеном она уменьшается до 0,09 эВ [48].Таким образом, оказалось, что данный комплекс пригоден для использования в качестве основы транзистора [48].

Х. Сяо с соавторами была исследована адсорбция водорода на ОСУНТ (8,0) легированных атомами Pd [11]. Все расчеты проводились с использованием пакета имитационного моделирования VIENNA (VASP) с обменно-корреляционным потенциалом, описанным в пересмотренной версии обобщенного приближения Пердью–Вана [23,21]. Используются плоские волны с энергией отсечки 400 эВ, а для описания электрон-ионного взаимодействия использовался псевдопотенциал с расширенной волной (PAW). Была использована суперячейка с 64 атомами углерода и

периодичностью 8,53 Å вдоль оси (8,0) углеродной нанотрубки. В боковой плоскости была использована квадратная решетка с размером 20 Å, чтобы минимизировать взаимодействие между соседними трубками. Для одномерной зоны Бриллюэна были использованы пять k–точек в рамках специальной схемы k–точек Монкхорста–Пака. В то время как поглощающая способность одного Pd на ОСУНТ составляет две молекулы водорода, было обнаружено, что емкость накопления водорода в унифицированной (легированной по периметру несколькими атомами Pd) ОСУНТ может достигать 2,88 мас.% со средней энергией адсорбции 292 мэВ [11]. Взаимодействие между водородом и Pd уравновешивается электростатическим притяжением и орбитальным отталкиванием. Авторами исследования было предсказано, что энергия связи и емкость накопления водорода могут быть дополнительно увеличены с помощью добавления переходных металлов с частично заполненной d–оболочкой [11].

Анурак Удомвеч с соавторами провели исследование адсорбции Li и Li^+ на поверхности ОСУНТ (8,0) [49]. В данном исследовании использован метод приближения обобщенного градиентнта, основанный на параметризации B3LYP, для изучения интеркаляции Li и Li^+ в ОСУНТ [50]. Для расчётов был выбран стандартный электронный базис (6–31G). Все ОСУНТ относятся к зигзагообразному типу, который обозначается хиральным вектором (m,0), где m = 6 – 12. Поскольку ОСУНТ в этом исследовании имеют конечные размеры, атомы водорода используются для покрытия висячих атомов углерода на двух открытых концах нанотрубки [49]. Все ОСУНТ моделируются одним цилиндром элементарной ячейки. Этот тип модели углеродных нанотрубок, называемый циклаценом, теоретически он хорошо изучен с точки зрения органической химии. Поверхность потенциальной энергии (PES) системы M–ОСУНТ (где M = Li и Li^+) исследуется путем добавления металла в ОСУНТ с боковой стенки. Структуры модели ОСУНТ, полученные путем оптимизации

геометрии, остаются неизменными после введения Li/Li^+ [49]. Проникновение Li/Li^+ через боковую стенку нанотрубки было сделано на основе двух траекторий: C_2, в которой ион проникает через связь C–C, и C_6, где металл проходит через середину шестиугольника. На основании изучения поверхности потенциальной энергии было установлено, что атом и катион Li предпочитают локализоваться вблизи боковой стенки углеродной нанотрубки и что поверхностная диффузия Li/Li^+ может легко происходить вдоль внутренней боковой стенки, в то же время она затруднена для внешней боковой стенки. Обнаружено, что энергии адсорбции имеют тенденцию зависеть от конфигурации, то есть от того, является ли она нечетной или четной для хирального вектора (m,0), а не от диаметра [49]. Кроме того, они зависят от длины канальца, но быстро сходятся после 3 элементарных ячеек. Чистый заряд атома (орбиталь естественных связей и анализ заселенности Милликена) на литии внутри углеродной нанотрубки не зависит от того, является ли Li–ОСУНТ нейтральной или заряженной. Результаты этого исследования могут быть полезны для понимания основ работы литий–ионной батареи углеродных нанотрубок [49]. Было обнаружено, что интеркалированный Li/Li^+ предпочитает локализоваться вблизи боковой стенки углеродной нанотрубки, а не располагаться в центре канальца [49]. Следовательно, более крупные углеродные нанотрубки, которые имеют незадействованное пространство внутри, будут в невыгодном положении по сравнению с нанотрубками малого диаметра при использовании в качестве батарей. Что касается характеристик механизма заряда–разряда для Li–ОСУНТ–батарей, то было выдвинуто несколько предположений [49]. Первое заключается в том, что литий (Li/Li^+) всегда сохраняет положительный заряд (близкий к +1), когда он находится внутри и рядом с внешней стенкой ОСУНТ. Поскольку ОСУНТ используется в качестве отрицательного электрода, предполагается, что только Li^+ будет выделяться в электролит. Второе

заключается в том, что поверхностная диффузия Li/Li^+ может легко происходить вдоль внутренней боковой стенки. Поверхность потенциальной энергии образует транспортный путь внутри ОСУНТ в виде трубки. Напротив, Li/Li^+ предпочтительнее локализовать в C_6–позициях на внешней поверхности. Следовательно, хранение Li/Li^+ внутри ОСУНТ можно облегчить, открыв концы и боковую стенку, поскольку Li/Li^+ может двигаться внутрь при добавлении большего количества Li/Li^+ в трубку [49]. Что касается ОСУНТ (8,0), то для атома Li в позиции C–C на внешней стенке нанотрубки энергия адсорбции составляет 0,83 эВ с соответствующим расстоянием до центра позиции 1,97 Å, с внутренней стороны энергия адсорбции составляет 1,14 эВ с расстоянием до центра 2,13 Å [49]. Для атома Li в позиции C_6 на внешней стенке нанотрубки энергия адсорбции составляет 1,26 эВ с соответствующим расстоянием до центра позиции 1,74 Å, с внутренней стороны энергия адсорбции составляет 1,15 эВ с расстоянием до центра 2,05 Å. Для атома Li^+ в позиции C–C на внешней стенке нанотрубки энергия адсорбции составляет 2,12 эВ с соответствующим расстоянием до центра позиции 2,01 Å, с внутренней стороны энергия адсорбции составляет 1,99 эВ с расстоянием до центра 2,18 Å. Для атома Li^+ в позиции C_6 на внешней стенке нанотрубки энергия адсорбции составляет 2,34 эВ с соответствующим расстоянием до центра позиции 1,82 Å, с внутренней стороны энергия адсорбции составляет 2,00 эВ с расстоянием до центра 2,18 Å [49].

В 2003 году Э. Дургуном с соавторами была изучена адсорбция отдельных атомов на полупроводниковой одностенной углеродной нанотрубке (8,0) [7]. Были проанализированы энергия связи и электронные свойства. Проанализированы геометрия связи, энергия связи, электронная структура 23 различных атомов: Na, Al, Cu, Au, Ni, Fe, Ti, W, Nb, Mo, Pd, Pb, C, Si, Cr, Co, Sc, V, Zn, Ag, Pt, Ta, Mn, H, Pt, O. Расчёты структуры ОСУНТ проводились с использованием метода плоской волны псевдопотенциала в

приближении обобщенного градиента. Были выполнены расчеты для одноатомных ОСУНТ в периодически повторяющихся тетрагональных суперячейках с постоянной решетки 15 Å как с учётом спина, так и без его учёта [7]. Чтобы свести к минимуму взаимодействие адсорбированных атомов, постоянная решетки вдоль оси трубки принимается в два раза больше, чем постоянная решётки в других направлениях. Используются ультрамягкие псевдопотенциалы и плоские волны с энергией отсечки 300 эВ. Зона Бриллюэна суперячейки составляет (1,1,11) k точек в рамках специальной схемы k–точек Монкхорста–Пака. В суперячейке насчитывается 64 атома углерода. В результате проведённого исследования оказалось, что характер связи и связанные с ней физические свойства демонстрируют значительные изменения в зависимости от типа адсорбированного атома [7]. В то время как атомы металлов с хорошей проводимостью, такие как Cu и Au, образуют очень слабые связи, такие атомы, как Ti, Sc, Nb и Ta, адсорбируются с относительно высокой энергией связи. Большинство адсорбированных атомов переходных металлов, за исключением Ni, Pd и Pt, обладают значительным магнитным моментом. Исследование показало, что некоторые атомы металлов могут связываться с ОСУНТ даже сильнее, чем Ti, а большинство атомов переходных металлов, включая Cu и Au, обладают магнитным моментом [7].

В таблице 1.1 представлено обобщение результатов работ, посвящённых изучению электронных свойств систем допированных ОСУНТ (8,0).

Таблица 1.1

Свойства изученных систем допированных ОСУНТ (8,0)

Элемент	Энергия адсорбции, эВ	Расстояние от адатома до ближайшего атома трубки, Å	Заряд, переданный (-)/ отнятый (+) нанотрубкой у атома, э	Суммарный магнитный момент, μ_B	Энергия адсорбции в расчётах с учётом спина, эВ	Запрещённая зона, эВ
Pt	3,10 [5]; 2,7 [7]; 2,68 [43]	2,044 [5] 2,1 [7] 1,70 [43]	0,58 [5]	0 [7]	2,4 [6]	
Si	2,5 [7]; 0,27 [8]	2,1 [7]	0,28 [8]			
Na	1,3 [7]	2,3 [7]				
Sc	2,1 [7]	2,2 [7]		0,64 [7]	1,9 [7]	
Ti	2,9 [7]; 2,2 [13]	2,2 [7]; 2,14 [13]		2,21 [7]	2,2 [7]	
V	3,2 [7]	2,2 [7]		3,67 [7]	1,4 [7]	
Cr	3,66 [7]	2,3 [7]		5,17 [7]	0,4 [7]	
Mn	3,4 [7]	2,4 [7]		5,49 [7]	0,4 [7]	
Fe	3,1 [7]	2,3 [7]		2,27 [7]	0,8 [7]	
Co	2,8 [7]	2,0 [7]		1,05 [7]	1,7 [7]	
Ni	2,4 [7]; 2,95 [37]	1,9 [7]; 1,91 [37]		0,04 [7]	1,7 [7]	
Cu	0,8 [7]	2,1 [7]		0,53 [7]	0,7 [7]	
Zn	0,05 [7]	3,7 [7]		0 [7]	0,04 [7]	
Nb	3,9 [7]	2,2 [7]		2,86 [7]	1,8 [7]	
Mo	4,6 [7]	2,2 [7]		4 [7]	0,4 [7]	

Pd	1,7 [7]; 1,67 [11]	2,1 [7]; 2,12 [11]		0 [6]	1,7 [6]	
Ag	0,3 [7]	2,5 [7]		0,6 [6]	0,2 [6]	
Ta	2,9 [7]	2,2 [7]		3,01 [6]	2,4 [6]	
W	3,4 [7]	2,1 [7]		2,01 [6]	0,9 [6]	
Au	0,6 [7]	2,2 [7]		1,02 [6]	0,5 [6]	
Al	1,6 [7]; 1,98 [12]	2,3 [7]; 2,243 [12]	0,34 [12]			
C	4,2 [7]	1,5 [7]				
Pb	1,3 [7]	2,6 [7]		0 [6]	0,8 [6]	
H	2,5 [7]	1,1 [7]; 1,114 [10]		1,00 [9]	−1,595 [9]	0,34 [9]
O	5,1 [7]	1,5 [7]; 1,468 [3]	–0,3[3]		2,98 [2]	
O_2	0,25 [35]	1,48 [9]; 1,4[3]; 2,7 [35]	–0,41 [9]; –0,01 [3]; –0,1 [35]		0,598 [8]; 0,09 [2]	0,41 [8]
P		1,75 [4]	0,2 [4]	0,98 [3]		0,11 [3]
Ru		2,266 [10]		2,00 [9]	−2,133 [9]	0,40 [9]
H_2		2,890 [10]		0 [9]	−0,051 [9]	0,58 [9]
N_2	2,67 [14]	3,3 [14]	0 [14]			

В результате аналитического обзора, можно сделать вывод, что ОСУНТ (8,0) характеризуется небольшим диаметром, который определяет хорошие адсорбционные свойства таких нанотрубок. Также нанотрубки (8,0) характеризуются полупроводниковыми свойствами с шириной запрещённой зоны в интервале 0,42 – 0,64 эВ. Допирование нанотрубки атомами или

молекулами посторонних веществ приводит к искажению формы поперечного сечения трубки, склоняя его к овальной форме. В большинстве случаев возможен незначительный перенос заряда как от адатома к нанотрубке, так и наоборот. Адсорбция атома постороннего вещества с внешней стороны поверхности приводит к уменьшению запрещённой зоны нанотрубки. В некоторых случаях, нанотрубка становится узкозонным полупроводником.

2. ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИИ И РАСЧЁТ СВОЙСТВ ОСУНТ (8,0)

Исследование проводилось в рамках теории функционала плотности, реализованной в пакете SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [19]. Указанный пакет использует формализм псевдопотенциала и базис атомноподобных орбиталей. SIESTA использует трёхмерную сетку для расчёта некоторых интегралов и представления плотности заряда и потенциала. Её детализированность определяется плоской волной отсечки, указанной в опции MeshCutoff [18]. В проведённом исследовании параметр плоской волны отсечки принят: MeshCutoff = 200 Рб.

Входной fdf файл, содержащий сведения об атомной структуре и параметры расчёта, был сформирован в программе для создания моделей углеродных нанотрубок NanoView [51]. Элементарная ячейка ОСУНТ (8,0) показана на рисунке 10. Она содержит 96 атомов углерода, имеет диаметр 6,264 Å и длину 11,368 Å.

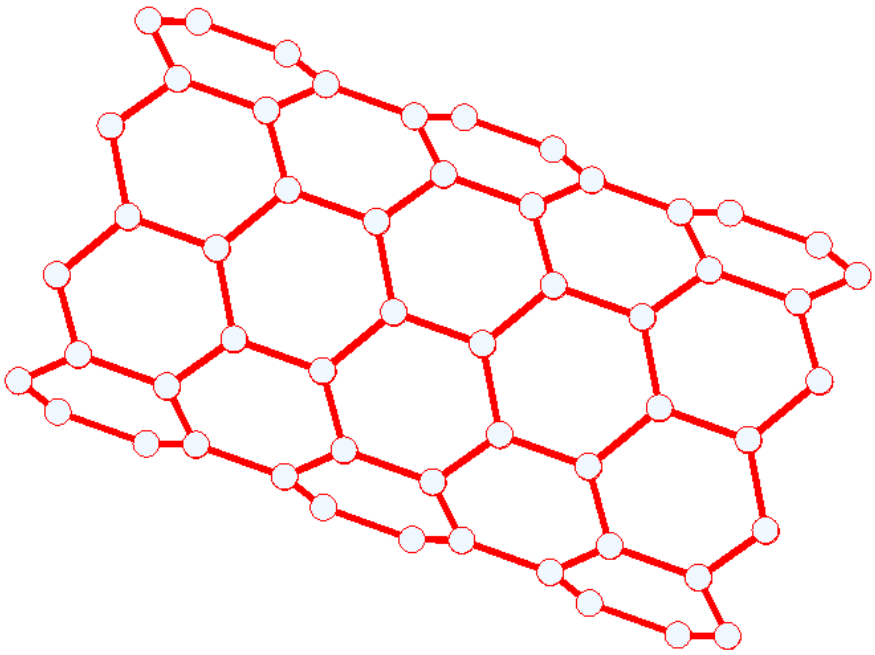

Рис. 10. Атомная структура элементарной ячейки ОСУНТ (8,0)

2.1. Определение равновесного параметра трансляции вдоль оси нанотрубки

Расчеты были проведены в приближении обобщённых градиентов (density functional theory, GGA) с использование параметризации BLYP (Becke–Lee–Yang–Parr) обменно-корреляционного функционала при количестве k–точек в направлении оси Z равном 1 [50].

Результаты расчёта энергии системы при различных параметрах решётки приведены на рисунке 11, на котором представлена зависимость изменения энергии системы ΔE от параметра решётки.

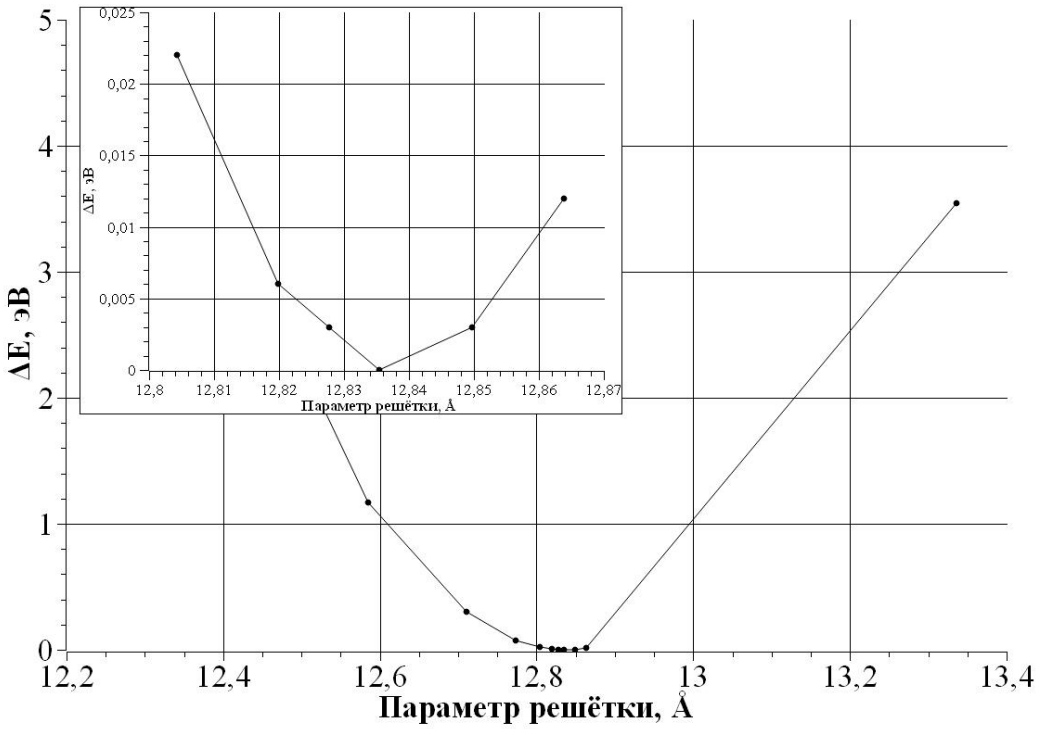

Рис. 11. Зависимость изменения энергии системы от параметра решётки

В результате исследования энергии системы при различных параметрах решётки было установлено, что равновесным параметром, при котором энергия системы достигает минимума, можно считать параметр решётки a = 12,8355 Å.

2.2. Определение оптимальной сетки в обратном пространстве

Моделирование проводилось при значении параметра решётки a = 12,8355 Å. Зависимость изменения энергии системы ΔE от количества k–точек в направлении оси Z приведена на рисунке 12.

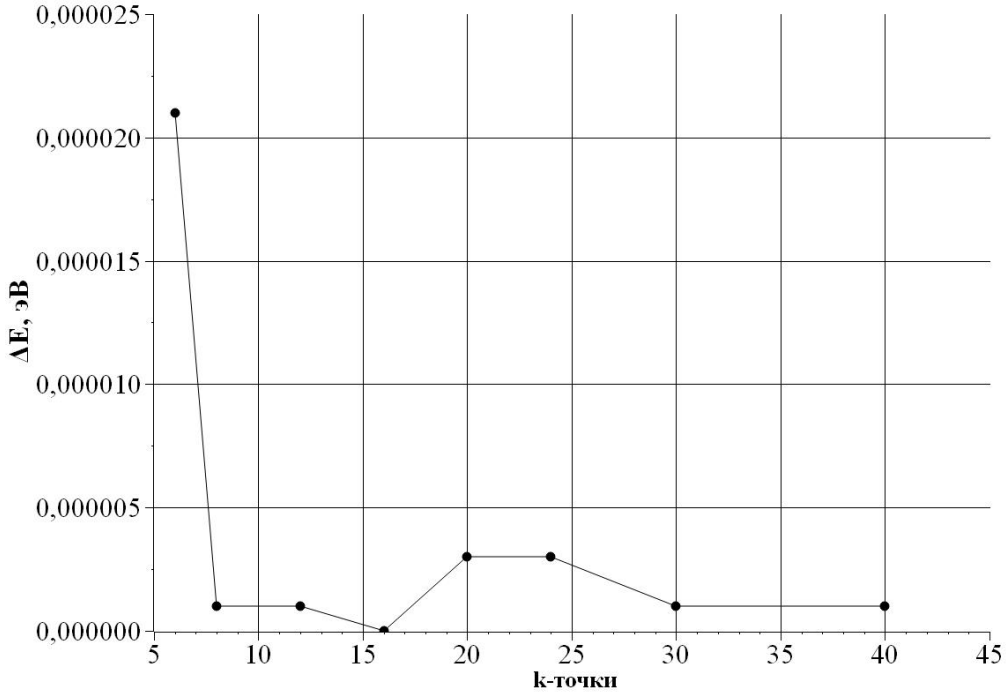

Рис. 12. Зависимость энергии системы от количества k–точек

В результате исследования энергии системы при различном значении числа k–точек в направлении оси Z было установлено, что количество k–точек, при котором достигается постоянство энергии системы соответствует k = 30 с точностью 0,000002 эВ.

2.3. Расчёт свойств ОСУНТ (8,0)

Для определения электронных свойств системы был использован метод стандартной диагонализации. Визуализация параметров ОСУНТ (8,0) проведена в GUI4dft [52].

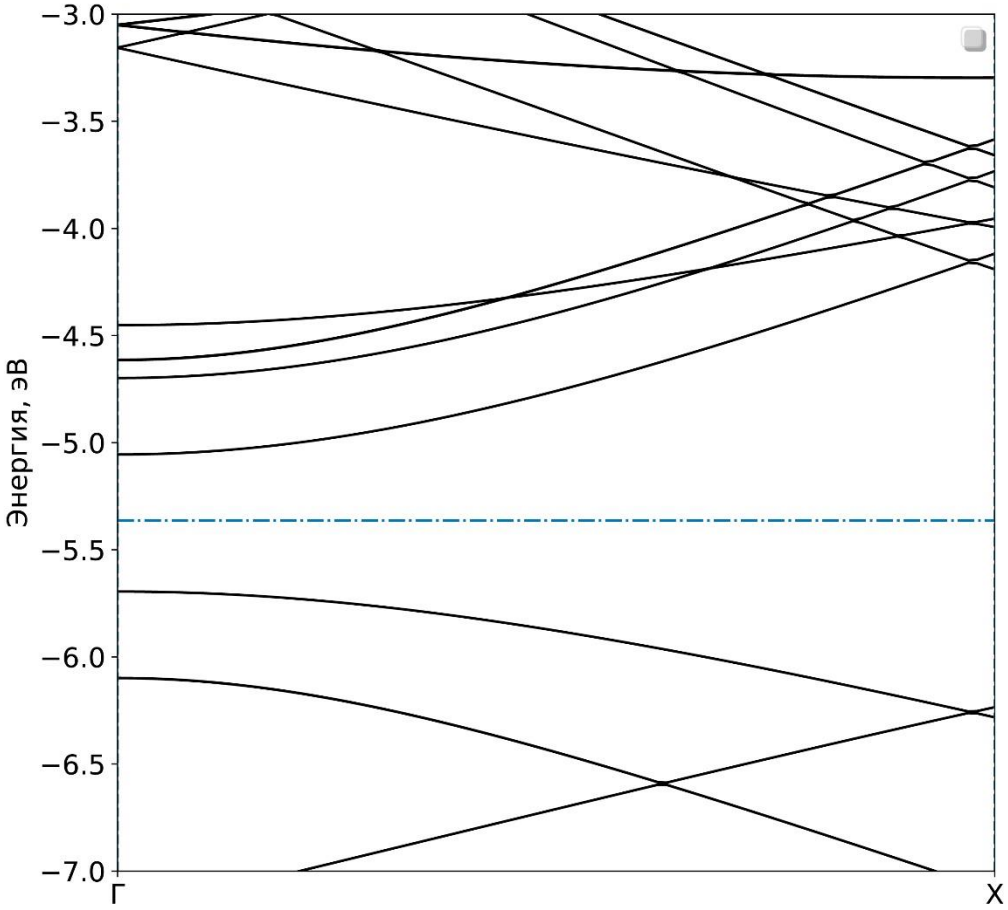

Рис. 13. Зонная структура ОСУНТ (8,0)

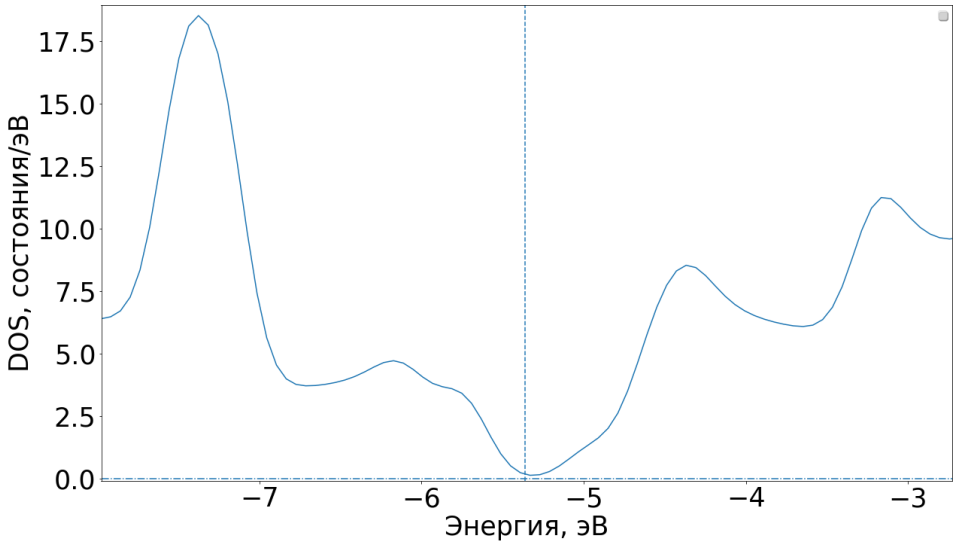

Рис. 14. Плотность электронных состояний ОСУНТ (8,0)

Зонная структура идеальной ОСУНТ (8,0) представлена на рис. 13. Численное значение ширины запрещённой зоны составляет 0,64 эВ. Среднее значение длины C–C связей составляет 1,433 Å, полная энергия системы оказалась равна –15516,286018 эВ. На рисунке 14 приведена плотность электронных состояний идеальной ОСУНТ (8,0), по наличию нулевой плотности состояний вблизи уровня Ферми, можно сделать предположение, что данная ОСУНТ обладает полупроводниковыми свойствами.

Результаты расчёта ширины запрещённой зоны позволяют утверждать, что ОСУНТ (8,0) обладает полупроводниковыми свойствами, что также характеризуется индексами хиральности.

3. ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИИ И РАСЧЁТ СВОЙСТВ ДОПИРОВАННЫХ ОСУНТ (8,0)

Неэмпирическое моделирование допирования поверхности нанотрубки проводилось для шести различных атомов: Al, Ni, Ti, Cr, Ru, Pt. Были рассмотрены процессы адсорбции каждого атома в трёх позициях. Три типа геометрии адсорбции представлены на рис. 15 на примере допирования атомом Al: при адсорбции A типа адатом располагается над C–C связью, параллельной оси нанотрубки, при адсорбции типа H адатом располагается над одним из шестиугольников, который образован C–C связями. В этом случае адатом формирует связи с шестью атомами C. При адсорбции T типа адатом располагается над одним из атомов C таким образом, что адатом образует по три связи с тремя ближайшими соседями атома C и связь с ближайшим атомом C.

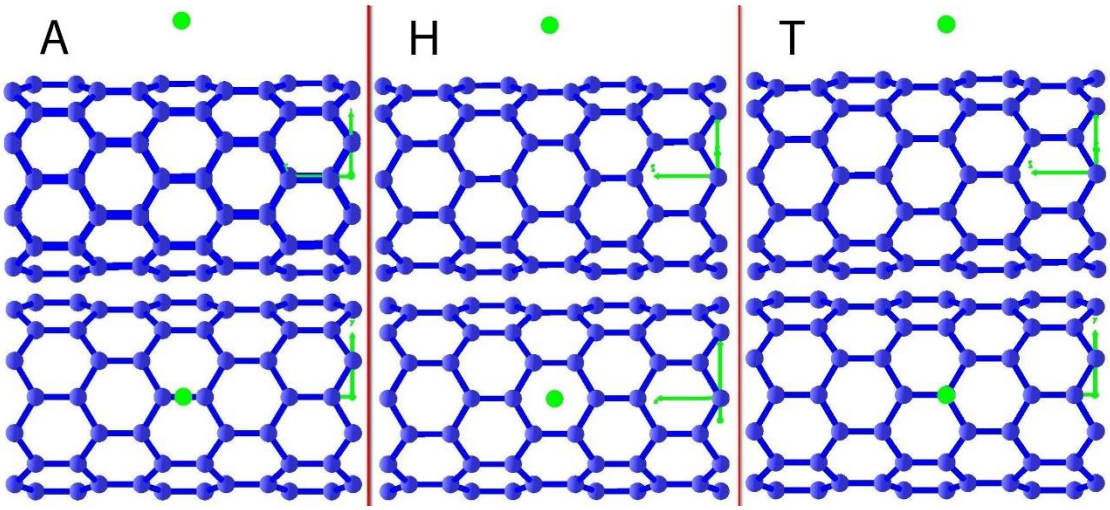

Рис. 15. Допирование ОСУНТ (8,0) в различных позициях адсорбции

Для проведения расчётов свойств допированных ОСУНТ (8,0) предварительно были сгенерированы файлы псевдопотенциалов адатомов для приближения обобщённых градиентов GGA BLYP с помощью программы

АТОМ [50]. Также были проведены расчёты полной энергии обособленных адатомов в пакете SIESTA в суперячейке, аналогичной, суперячейке системы с нанотрубкой [19]. Результаты расчётов полной энергии систем изолированных адатомов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Полная энергия адатомов

Адатом	Полная энергия, эВ
Al	–52,440804
Ni	–939,745679
Cr	–257,088696
Pt	–715,230808
Ru	–439,978939
Ti	–91,535143

При оптимизации геометрии комплексов углеродной нанотрубки с адатомами обнаружилась проблема со сходимостью численной схемы. Для улучшения сходимости было предложено:

– уменьшить максимальное смещение атома за один шаг минимизации– увеличить параметр самосогласования, учитывающий влияние предыдущих итераций самосогласования на текущий шаг

– уменьшить параметр влияния текущего шага самосогласования

– увеличить количество итераций

Энергия адсорбции (E_{ads}) адатома на нанотрубке рассчитывалась по формуле:

$$E_{ads} = E_t[SWNT] + E_t[A] - E_t[A + SWNT], \quad (3.1)$$

где $E_t[SWNT]$ – полная энергия системы ОСУНТ (8,0), $E_t[A]$ – полная энергия изолированного адатома, $E_t[A + SWNT]$ – полная энергия системы ОСУНТ (8,0) и адсорбировавшегося на её поверхности адатома.

Результаты расчётов энергии адсорбции и их сравнение с литературными данными представлены в таблице 3.

Таблица 3

Сравнение энергии адсорбции адатома на поверхности нанотрубки и энергии адсорбции, полученной в других исследованиях.

Адатом	Участок адсорбции	Энергия адсорбции, эВ	Энергия адсорбции в других исследованиях, эВ
Al	A	1,620414	
	H	1,681002	1,6 [7] 1,98 [12]
	T	1,692184	
Ni	A	1,224808	2,4 [7] 2,95 [37]
	H	0,630945	
	T	1,248923	
Cr	A	0,65682	
	H	0,583301	3,66 [7]
	T	0,630611	
Pt	A	2,03185	3,10 [5] 2,68 [43] 2,7 [7]
	H	1,881926	
	T	2,044945	
Ru	A	1,548388	
	H	0,904156	
	T	1,540502	
Ti	A	2,464484	

	H	2,42311	2,9 [7] 2,2 [13]
	T	2,503714	

Анализ переноса заряда по Милликену показывает, что между ОСУНТ (8,0) и хемосорбированными атомами имеется значительный перенос заряда. Результаты расчётов перенесённого заряда и их сравнение с данными, предоставленными источниками аналогичных исследований представлены в таблице 4. Отрицательные значения соответствуют заряду, перенесённому от нанотрубки к адатому.

Таблица 4

Сравнение перенесённого заряда и заряда полученного в других исследованиях

Адатом	Позиция адсорбции	Заряд, переданный адатомом нанотрубке, э	Заряд, переданный адатомом нанотрубке в других исследованиях, э
Al	A	0,832	
	H	0,848	0,34 [12]
	T	0,842	
Ni	A	0,799	
	H	1,052	
	T	0,706	
Cr	A	0,638	
	H	0,721	
	T	0,625	
Pt	A	0,52	0,58 [5]

	H	0,514	
	T	0,52	
Ru	A	0,677	
	H	0,741	
	T	0,678	
Ti	A	0,949	
	H	1,15	
	T	0,942	

Проведён анализ расстояния адсорбировавшихся адатомов до ближайших атомов C. Результаты сравнения с литературными данными представлены в таблице 5. Стрелочкой обозначены изменения участка адсорбции адатома. Стоит отметить, что при моделировании систем с адатомом и нанотрубкой адатом располагался на расстоянии до ближайших атомов C с учётом ранее полученных результатов адсорбции в аналогичных исследованиях, то есть практически идентичных для. Для не исследованных ранее позиций адсорбции расстояние принималось равным расстоянию для исследованного участка.

Таблица 5

Расстояние от адатома до ближайшего атома C

Адатом	Позиция адсорбции	Расстояние от адатома до ближайшего атома C, Å	Расстояние от адатома до ближайшего атома C в других исследованиях, Å
Al	A	2,44	
	H	2,59	2,3 [7] 2,243 [12]
	T	2,41 T=>H	
Ni	A	2,095	1,9 [7] 1,91 [37]
	H	2,06	
	T	1,99	
Cr	A	2,47	
	H	2,59	2,3 [7]
	T	2,37	
Pt	A	2,28	2,044 [5] 2,1 [7] 1,70 [43]
	H	2,56	
	T	2,3 T=>A	
Ru	A	2,22	
	H	2,59	2,266 [10]
	T	2,24 T=>A	
Ti	A	2,37	
	H	2,39	2,2 [7] 2,14 [13]
	T	2,26	

Большинство адатомов сохранило своё положение без значительных перемещений, которые не превышают 0,3 Å. Некоторые адатомы на позициях A и T повлияли на геометрию нанотрубки, изменив форму её поперечного сечения с округлой на более овальную благодаря взаимодействию с поверхностью нанотрубки. На рисунке 16 показано локальное изменение диаметра ОСУНТ (8,0) в позиции A в результате допирования атомом Ru, где красным цветом помечен ближайший к Ru атом C. Радиус нанотрубки в позиции адсорбции увеличился на 0,17 Å, это становится заметно при сравнении позиции адсорбции данного атома, с ближайшей аналогичной незанятой позицией вдоль оси нанотрубки, что продемонстрировано на рисунке 17.

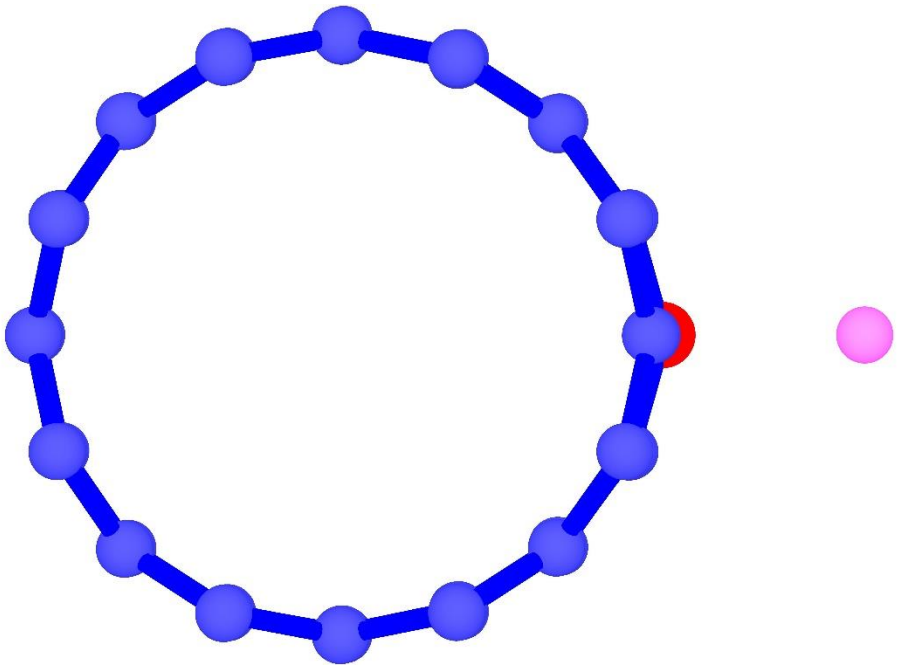

Рис. 16. Локальное изменение диаметра ОСУНТ (8,0) в результате допирования атомом Ru

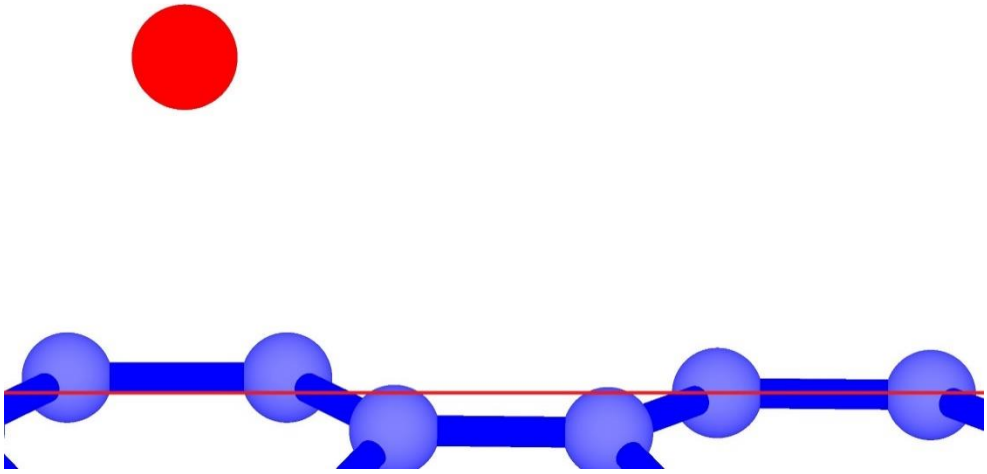

Рис. 17. Локальное изменение диаметра ОСУНТ (8,0) в результате допирования атомом Ru

Аналогичные изменения наблюдались на позиции T. На рисунке 18 показано локальное изменение диаметра ОСУНТ (8,0) в результате допирования атомом Ni. В данном случае радиус нанотрубки в позиции адсорбции увеличился на 0,11 Å, это становится заметно при сравнении позиции адсорбции данного атома, с ближайшей аналогичной незанятой позицией вдоль оси нанотрубки, что продемонстрировано на рисунке 19.

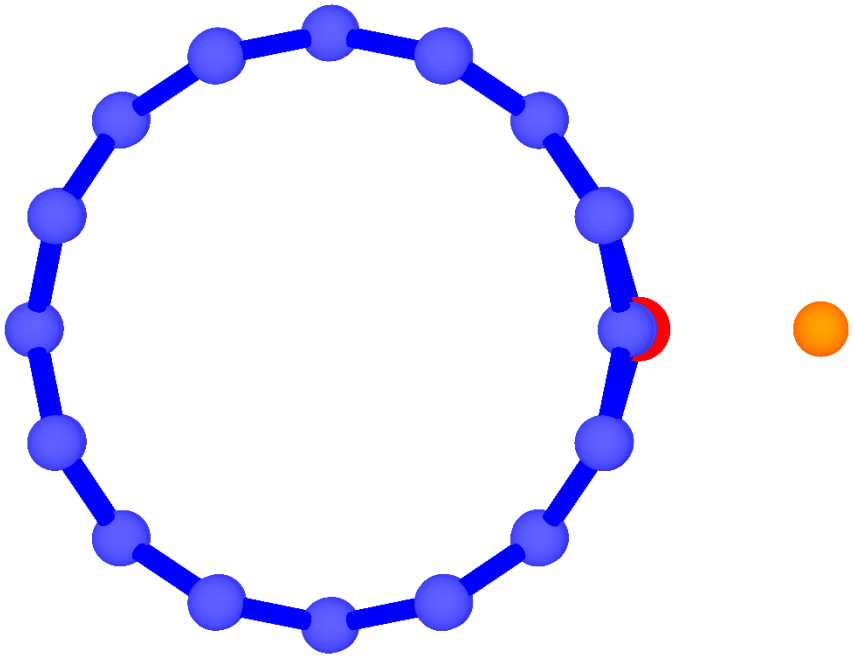

Рис. 18. Локальное изменение диаметра ОСУНТ (8,0) в результате допирования атомом Ni

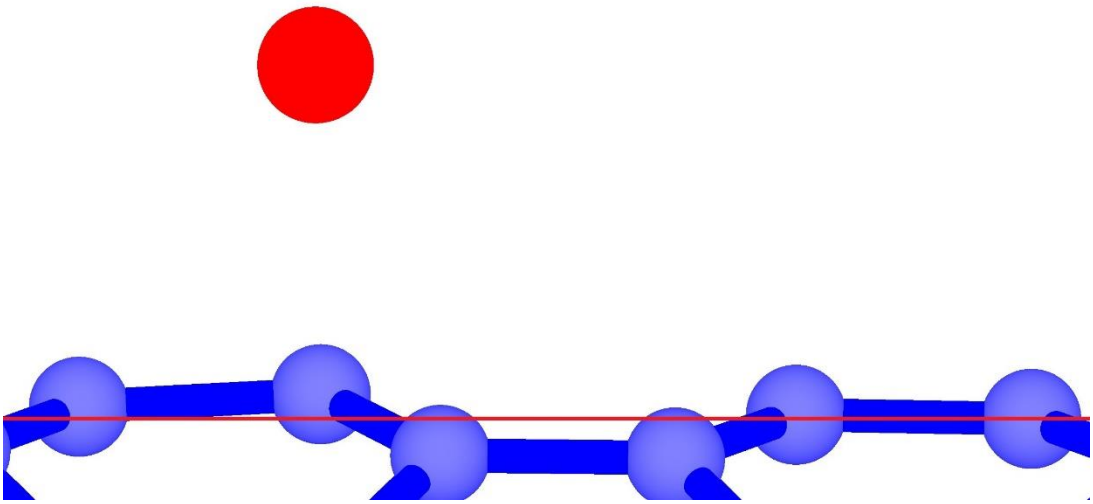

Рис. 19. Локальное изменение диаметра ОСУНТ (8,0) в результате допирования атомом Ni

На позиции H не наблюдается никаких значительных изменений геометрии трубки.

В таблице 6 представлены значения локальных изменений радиуса нанотрубки после допирования некоторыми из адатомов.

Таблица 6

Значения локальных изменений радиуса нанотрубки после допирования некоторыми из адатомов

Адатом	Позиция адсорбции	Локальное увеличение радиуса, Å
Al	T	0,06
Ni	T	0,11
Pt	A	0,1
	T	0,1
Ru	A	0,17
	T	0,15

Некоторые из адатомов изменили свою изначальную позицию адсорбции. Например, адатомы Ru и Pt сместились из позиции T в позицию A. Позиция A является характерной позицией адсорбции для атома Pt [7]. Для атома Ru характерной позицией адсорбции является H [10]. Самым необычным образом повёл себя адатом Al, расположенный на T позиции, который сместился к положению H, так и не заняв его. Стоит отметить, что характерной позицией адсорбции для атома Al является позиция H [7].

Аналогичным образом в пакете SIESTA были исследованы ещё две модели одностенной углеродной нанотрубки (8,0), fdf файлы для которых были сформированы в программе для создания моделей углеродных нанотрубок NanoView [19,51]. Элементарная ячейка первой ОСУНТ (8,0) содержит 32 атома углерода, имеет диаметр 6,468 Å и длину 6,264 Å. Элементарная ячейка второй ОСУНТ (8,0) содержит 64 атома углерода, имеет диаметр 6,39 Å и длину 7,125 Å. Для определения равновесного параметра трансляции вдоль оси нанотрубки были проведены расчёты в приближении GGA BLYP при количестве k–точек в направлении оси Z равном 1 [50]. Для первой трубки равновесным параметром, при котором энергия системы достигает минимума, можно считать параметр решётки a = 4,26 Å, для второй трубки равновесный параметр составляет a = 8,576 Å. В результате исследования энергии системы при различном значении числа k–точек в направлении оси Z было установлено, что количество k–точек, при котором достигается постоянство энергии системы для первой трубки соответствует k = 16, а для второй k = 24. Численные значения ширины запрещённой зоны для первой и второй нанотрубок составляют 0,752 эВ и 0,646 эВ соответственно. Среднее значение величины C–C связей составляет 1,439 Å и 1,435 Å, полная энергия систем оказалась равна –5171,436416 эВ и –10344,110380 эВ. Неэмпирическое моделирование допирования поверхности нанотрубок проводилось для шести атомов: Al, Ni, Ti, Cr, Ru, Pt. Были рассмотрены процессы адсорбции каждого атома в позициях адсорбции A, H и T. Результаты расчётов энергии адсорбции для трёх трубок и их сравнение с литературными данными представлены в таблице 7.

Таблица 7

Энергия адсорбции адатома на поверхности нанотрубки

Адатом	Позиция адсорбции	Расчётная энергия адсорбции, эВ			Энергия адсорбции в других исследованиях, эВ
		32 атома [1x1x16]	64 атома [1x1x24]	96 атомов [1x1x30]	
Al	A	1,56888	1,666492	1,620414	
	H	1,65122	1,715908	1,681002	1,6 [7] 1,98 [12]
	T	1,56934	1,653613	1,692184	
Ni	A	2,6718	0,035373	1,224808	2,4 [7] 2,95 [37]
	H	2,1489	0,03353	0,630945	
	T	2,6	0,040975	1,248923	
Cr	A	1,2715	0,7	0,65682	
	H	1,1549	0,624916	0,583301	3,66 [7]
	T	1,2746	0,695555	0,630611	
Pt	A	2,2317	2,174201	2,03185	3,10 [5] 2,68 [43] 2,7 [7]
	H	1,8623	2,139368	1,881926	
	T	2,2296	2,17313	2,044945	
Ru	A	1,2440	1,5218230	1,548388	
	H	1,17588	0,873825	0,904156	
	T	1,230138	1,42691	1,540502	
Ti	A	3,001	2,0363	2,464484	
	H	2,98708	1,83235	2,42311	2,9 [7] 2,2 [13]
	T	2,93116	2,14838	2,503714	

В результате расчёта энергии адсорбции были получены значения, схожие со значениями, полученными авторами других аналогичных работ. Расхождение может быть вызвано различием размера суперячейки нанотрубок в данной работе и других исследованиях. В подтверждение данной гипотезы свидетельствует то, что нанотрубка с 32 атомами C и наименьшим количеством k–точек зоны Бриллюэна суперячейки в рамках специальной схемы k–точек Монкхорста–Пака [1x1x16] обладает наболее схожими результатами с литературными данными. Для всех шести адатомов были получены значения энергии адсорбции, достаточные для дальнейшей адсорбции и хранения атомов водорода.

Результаты расчётов перенесённого заряда для трёх трубок и их сравнение с данными, предоставленными источниками аналогичных исследований представлены в таблице 8. Отрицательные значения соответствуют заряду, перенесённому от нанотрубки к адатому.

Таблица 8

Сравнение перенесённого заряда и заряда, полученного в других исследованиях.

Адатом	Позиция адсорбции	Заряд, переданный адатомом нанотрубке, э			Заряд, переданный адатомом нанотрубке в других исследованиях, э
		32 атома [1x1x16]	64 атома [1x1x24]	96 атомов [1x1x30]	
Al	A	0,621	0,804	0,832	
	H	0,792	0,828	0,848	0,34 [12]
	T	0,628	0,822	0,842	
Ni	A	0,586	0,734	0,799	

	H	0,843	0,813	1,052	
	T	0,571	0,676	0,706	
Cr	A	0,438	0,592	0,638	
	H	0,451	0,661	0,721	
	T	0,44	0,591	0,625	
Pt	A	0,42	0,506	0,52	0,58 [5]
	H	0,442	0,502	0,514	
	T	0,42	0,506	0,52	
Ru	A	0,442	0,649	0,677	
	H	0,501	0,658	0,741	
	T	0,452	0,591	0,678	
Ti	A	0,638	0,922	0,949	
	H	0,833	0,907	1,15	
	T	0.681	0,872	0,942	

Наличие переданных трубке зарядов, полученных в исследовании, свидетельствует о взаимодействии электронной оболочки атома постороннего элемента с ближайшими атомами углерода нанотрубки.

Расстояния адсорбировавшихся адатомов до ближайших атомов C для трёх трубок и их сравнение с литературными данными представлены в таблице 9. Стрелочкой обозначены изменения участка адсорбции адатома.

Таблица 9

Расстояние от адатома до ближайшего атома С

Адатом	Позиция адсорбции	Расстояние от адатома до ближайшего атома С, Å			Расстояние от адатома до ближайшего атома С в других исследованиях, Å
		32 атома [1x1x16]	64 атома [1x1x24]	96 атомов [1x1x30]	
Al	A	2,467	2,5	2,44	
	H	2,4	2,576	2,59	2,3 [7] 2,243 [12]
	T	2,33	2,32	2,41 T=>H	
Ni	A	2,106	1,915	2,095	1,9 [7] 1,91 [37]
	H	2,016	2,247	2,06	
	T	2,01	1,97	1,99	
Cr	A	2,5	2,46	2,47	
	H	2,73	2,576	2,59	2,3 [7]
	T	2,38=>A	2,34=>A	2,37	
Pt	A	2,305	2,292	2,28	2,044 [5] 2,1 [7] 1,70 [43]
	H	2,59	2,285=>T	2,56	
	T	2,305=>A	2,295=>A	2,3 T=>A	
Ru	A	2,467	2,22	2,22	
	H	2,48	2,67	2,59	2,266 [10]
	T	2,37	2,36=>A	2,24 T=>A	
Ti	A	2,43	2,21	2,37	
	H	2,434	2,6	2,39	2,2 [7] 2,14 [13]

	T	2,28	2,21	2,26	

Некоторые из адатомов обеих нанотрубок изменили свою изначальную позицию адсорбции. Преимущественно, смещение происходило из позиции T в позицию A. Позиция A является характерной позицией адсорбции для атома Pt. Для атомов Ru и Cr характерной позицией адсорбции является H [8].

В результате адсорбции на различных позициях, расстояния от адатома до ближайшего атома C изменили свои изначальные значения на значения, схожие с литературными. Наблюдается общая тенденция атомов закрепляться в позиции A и H, а также переходить из позиции T к A. Стоит отметить, что адатомы в позиции H сохраняют своё центральное положение по отношению к ближайшим шести атомам C, в то время как для позиции A характерны небольшие отклонения адатома в сторону одного из атомов C, либо к позиции H. Это, вероятно, связано с количеством возможных связей в данной позиции и указывает на более стабильное положение и более предсказуемое поведение адатомов, закрепившихся в позиции H.

Подобно нанотрубке, состоящей из 96 атомов углерода, в трубке с 64 атомами сохранила значения радиусов в позициях адсорбции без значительных изменений, которые не превышают 0,4 Å. Некоторые адатомы повлияли на геометрию нанотрубок, изменив форму их поперечного сечения с округлой на более овальную благодаря взаимодействию с поверхностью нанотрубки. На рисунке 20 продемонстрировано локальное изменение диаметра ОСУНТ (8,0) в результате допирования атомом Ni в позиции H для трубки с 64 атомами, где красным цветом помечен ближайший к Ni атом C. Радиус нанотрубки в позиции адсорбции увеличился на 0,25 Å, это становится заметно при сравнении позиции адсорбции данного атома, с ближайшей аналогичной незанятой позицией вдоль оси нанотрубки, что продемонстрировано на рисунке 21.

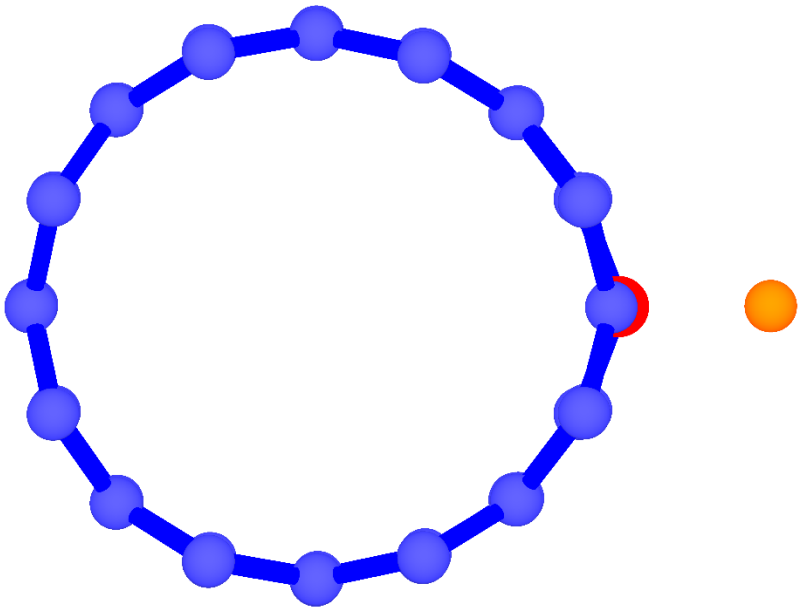

Рис. 20. Локальное изменение диаметра ОСУНТ (8,0) в результате допирования атомом Ni

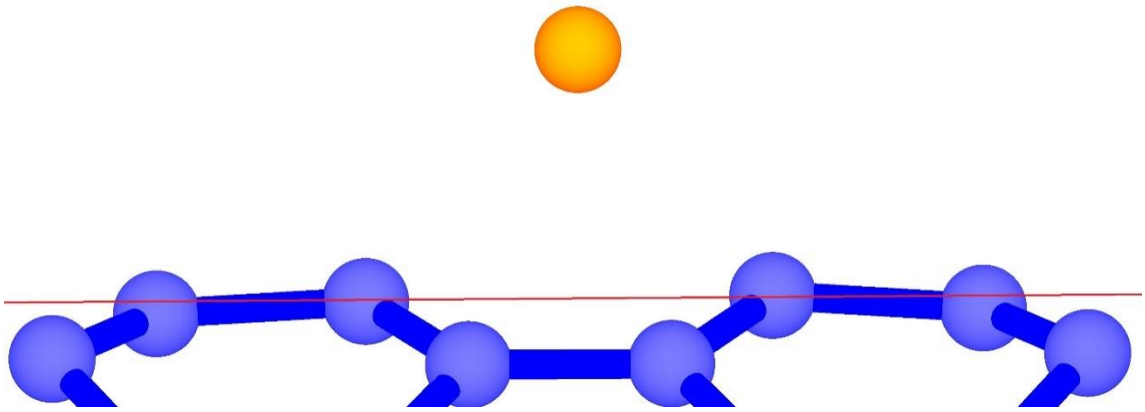

Рис. 21. Локальное изменение диаметра ОСУНТ (8,0) в результате допирования атомом Ni

Для нанотрубки с 32 атомами С изменение радиуса наблюдется для бльшинства случаев допирования, для позиций Н наблюдается более существенное изменение радиуса. На рисунке 22 продемонстрировано локальное изменение диаметра ОСУНТ (8,0) в результате допирования атомом

Al в позиции H для трубки с 32 атомами, где красным цветом помечен ближайший к Al атом C.

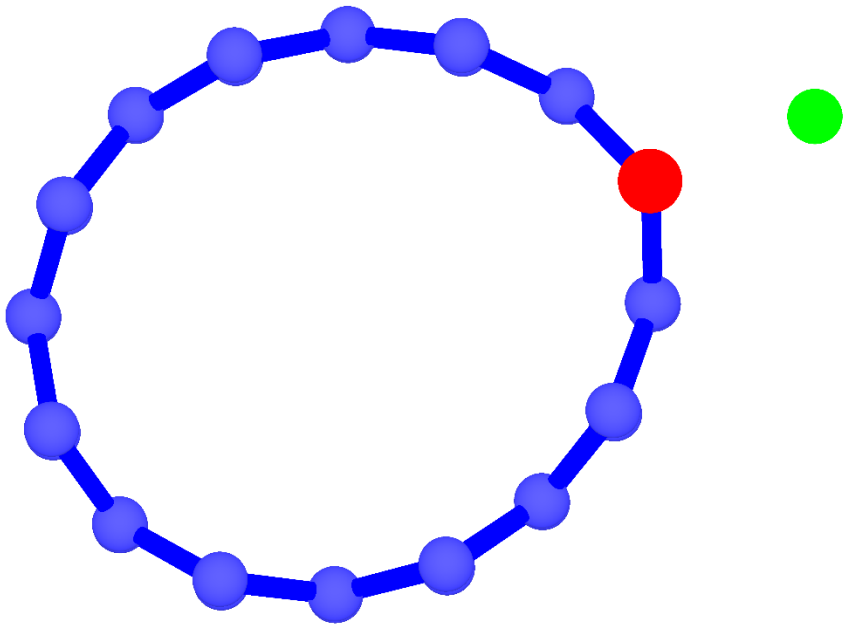

Рис. 22. Локальное изменение диаметра ОСУНТ (8,0) в результате допирования атомом Al

В таблице 10 представлены значения локальных изменений радиусов нанотрубок после допирования некоторыми из адатомов.

Таблица 10

Значения локальных изменений радиуса нанотрубки после допирования некоторыми из адатомов

Адатом	Позиция адсорбции	Локальное увеличение радиуса, Å		
		32 атома [1x1x16]	64 атома [1x1x24]	96 атомов [1x1x30]
Al	A	0,13		
	H	0,222	0,1	
	T	0,15		0,06
Ni	A	0,07	0,08	

	H	0,13	0,25	
	T	0,07		0,11
Cr	A			
	H			
	T			
Pt	A	0,16		0,1
	H	0,06	0,21	
	T	0,16	0,04	0,1
Ru	A	0,15	0,08	0,17
	H			
	T	0,13		0,15
Ti	A			
	H			
	T			

Изменение положения атомов углерода и увеличение С–С связи наблюдается для ближайшего к адатому атома углерода и не более трёх ближайших этому атому С отстоящих от него в каком–либо направлении других атомов С. За некоторым исключением, для всех трёх систем наблюдаются равнозначные изменения радиуса. Для трубки с 32 атомами углерода искажения наблюдаюся чаще, чем для остальных. Это может быть связано с небольшим количеством атомов, образующих структуру, как следствие, с большим влиянием внешних сил на структуру в целом и большим влиянием соседних атомов друг на друга. В то же время, количество искажений структуры значительно уменьшается в системе с 64 атомами и не

изменяется к системе с 96 атомами, что свидетельствует об установившейся стабильности.

При моделировании структуры проводился расчёт ширины запрещенной зоны системы ОСУНТ (8,0) с адатомом, а также получена плотность электронных состояний. Значения ширины запрещенной зоны для трёх трубок, допированных различными адатомами и их сравнение с литературными данными представлены в таблице в таблице 11. В таблице 12 продемонстрированы значения энергий перехода E_{11}, соответствующие энергии между ближайшими к энергии Ферми сингулярностями Ван-Хова и E_{22}, соответствующие энергии между вторыми сингулярностями Ван-Хова.

Таблица 11

Значения ширины запрещенной зоны нанотрубок до и после допирования

Адатом	Позиция адсорбции	Ширина запрещенной зоны, эВ			Ширина запрещенной зоны в других исследованиях, эВ
		32 атома [1x1x16]	64 атома [1x1x24]	96 атомов [1x1x30]	
-	-	0,752	0,646	0,64	0,64[7] 0,42[6] 0,58[10]
Al	A	0	0	0	
	H	0	0	0	
	T	0	0	0	
Ni	A	0	0,224	0	

	H	0,322	0,224	0	
	T	0	0,26	0,217	
Cr	A	0	0	0	
	H	0	0	0	
	T	0	0	0	
Pt	A	0,572	0,577	0,59	
	H	0,479	0,551	0,462	
	T	0,581	0,578	0,592	
Ru	A	0	0,63	0,634	
	H	0	0	0	0,40 [10]
	T	0,332	0	0,638	
Ti	A	0	0	0	
	H	0	0	0	
	T	0	0	0	

Таблица 12

Значения энергий переходов нанотрубок до и после допирования

Адатом	Позиция адсорбции	Энергия перехода, эВ					
		32 атома [1x1x16]		64 атома [1x1x24]		96 атомов [1x1x30]	
		E_{11}	E_{22}	E_{11}	E_{22}	E_{11}	E_{22}
-	-	0,75	1	0,7	1,6	0,75	1,5
Al	A	0,5	1	0,5	1,1	0,7	1,55
	H	0,55	1,05	0,65	1,25	0,9	1,5

	T	0,7	1,1	0,6	1,25	0,7	1,5
Ni	A	0,5	1	0,8	1,15	0,8	1,1
	H	0,45	0,9	0,5	1,1	0,3	0,7
	T	0,5	0,95	0,7	1,2	0,7	1,2
Cr	A	0,4	0,95	0,7	1,1	0,85	1,45
	H	0,55	0,8	0,75	1,1	1	1,4
	T	0,4	0,95	0,7	1,1	0,85	1,45
Pt	A	0,55	0,8	0,7	1,25	0,7	1,3
	H	0,5	0,95	0,6	1,1	0,5	1,2
	T	0,55	0,9	0,65	1,25	0,7	1,35
Ru	A	0,4	0,95	0,7	1,1	0,65	1,45
	H	0,6	1	0,65	1,1	0,7	1,35
	T	0,4	0,9	0,7	1,05	0,7	1,15
Ti	A	0,45	0,9	0,6	0,95	0,6	1,35
	H	0,4	1	0,55	1,2	0,4	0,8
	T	0,4	0,65	0,6	1,05	0,6	1,3

На рисунках 23 – 26 представлены зонные структуры и плотности электронных состояний допированных ОСУНТ (8,0) в других исследованиях.

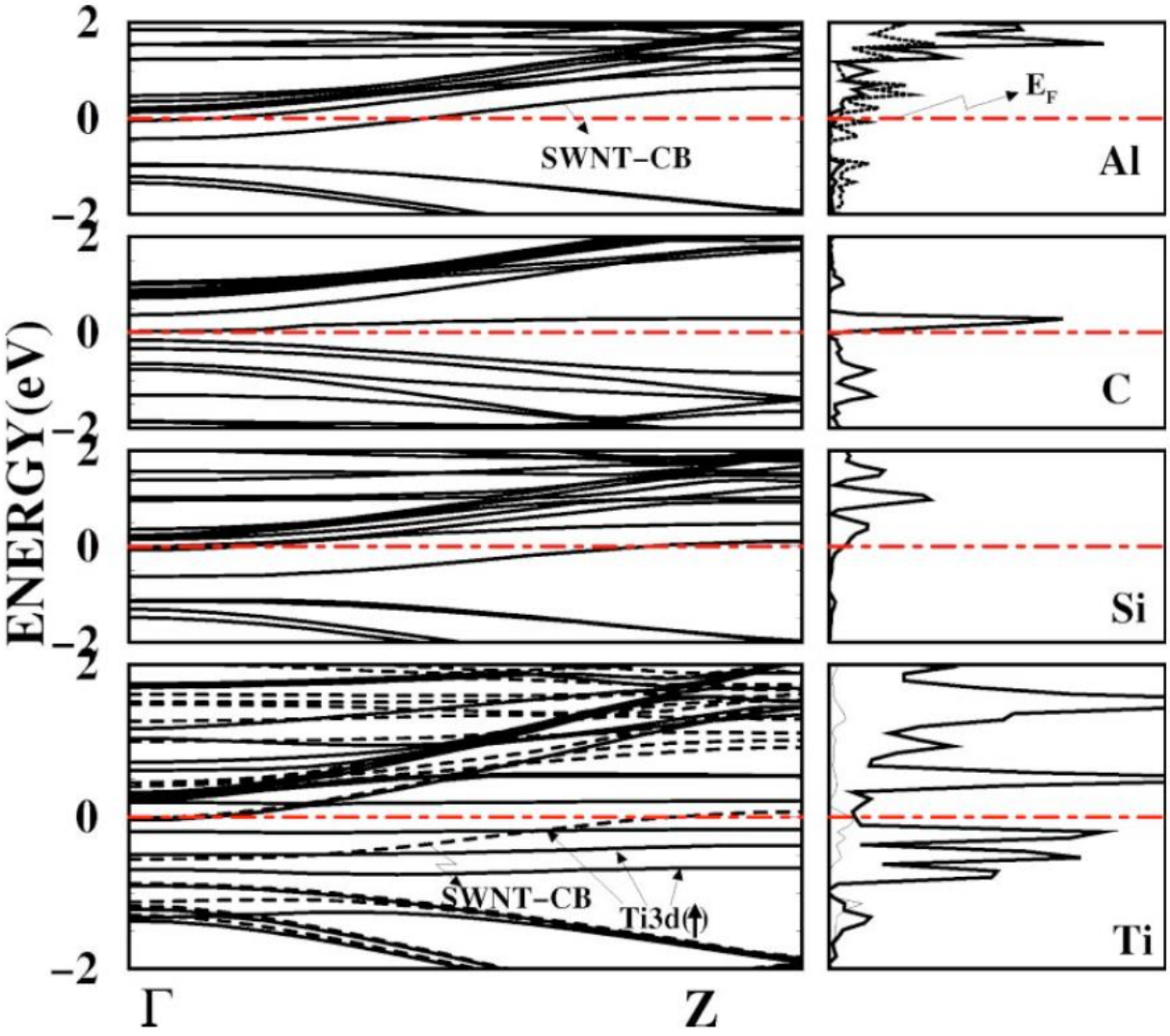

Рис. 23. Зонная структура и плотность электронных состояний ОСУНТ (8,0) с адатомами Al и Ti на позиции H [7]

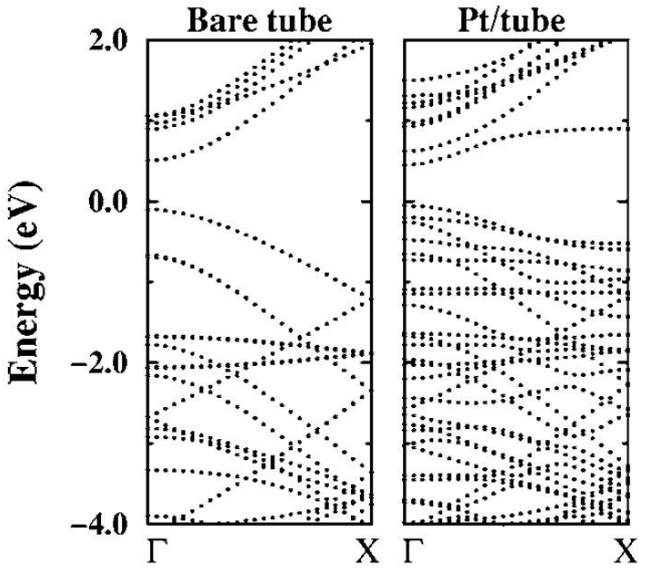

Рис. 24. Зонная структура ОСУНТ (8,0) с адатомом Pt на позиции A [43]

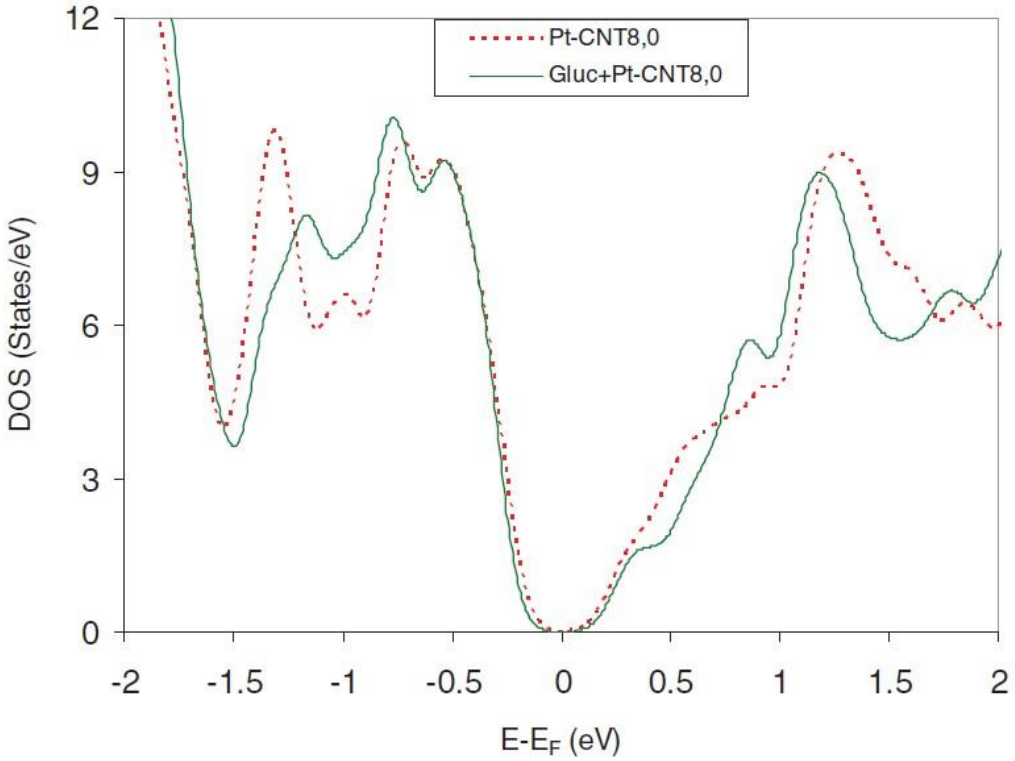

Рис. 25. Плотность электронных состояний ОСУНТ (8,0) с адатомом Pt на позиции A [5]

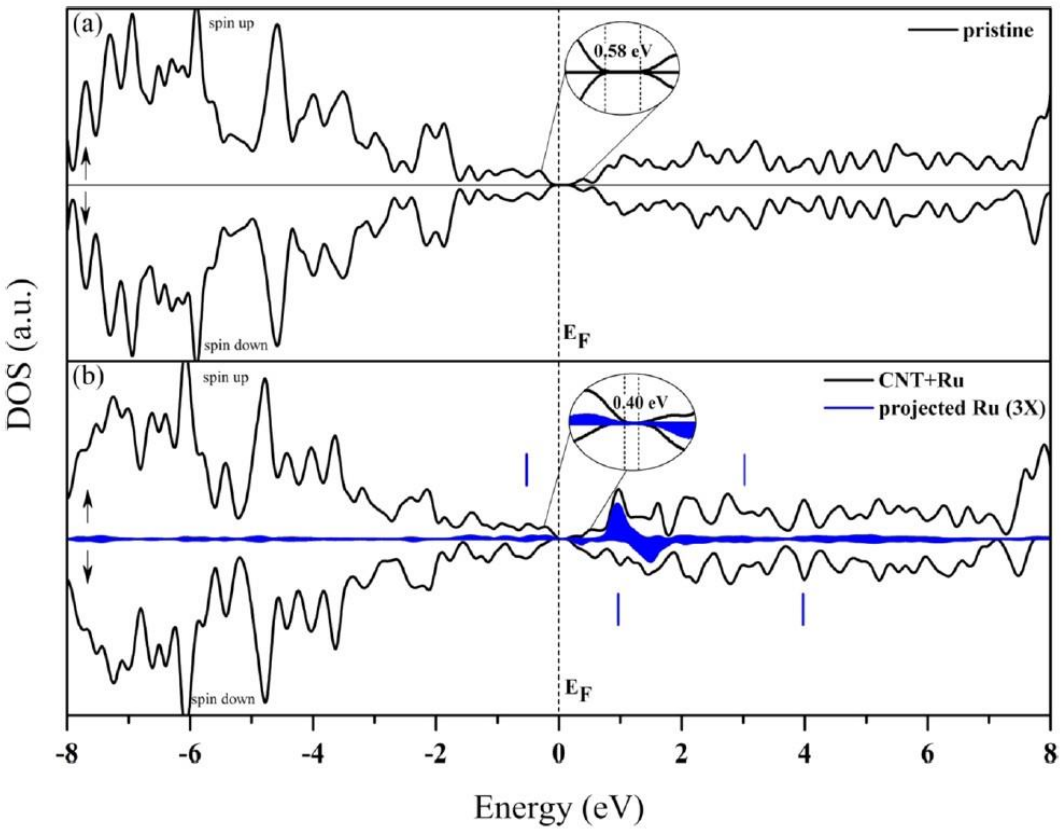

Рис. 26. Плотность электронных состояний ОСУНТ (8,0) с адатомом Ru на позиции H [10]

В целях сравнения, на рисунках 27 – 32 продемонстрированы плотности электронных состояний, полученные в исследовании для ОСУНТ (8,0) с аналогичными адатомами и позициями адсорбции для системы с 96 атомами. На рисунках 33 – 38 представлены их зонные структуры.

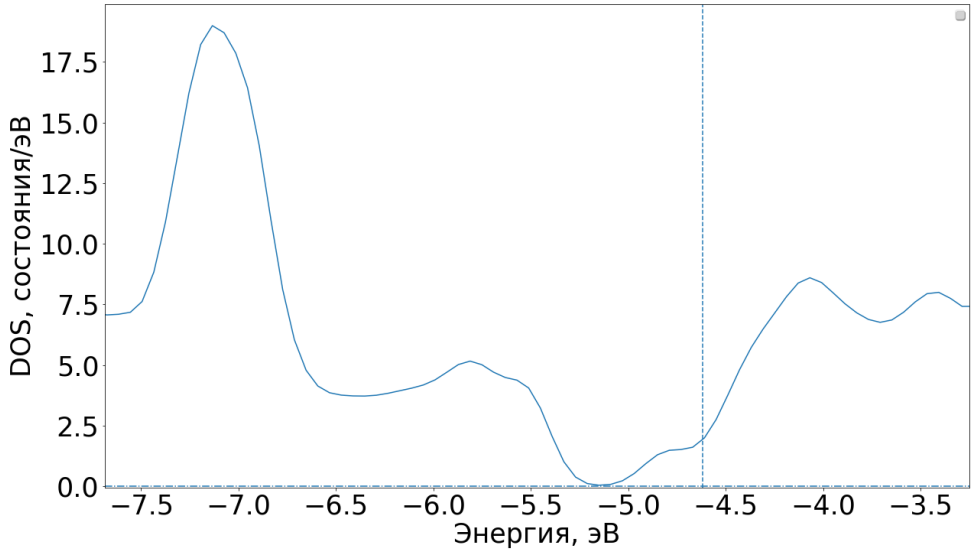

Рис. 27. Плотность электронных состояний ОСУНТ (8,0) с адатомом Al на позиции H

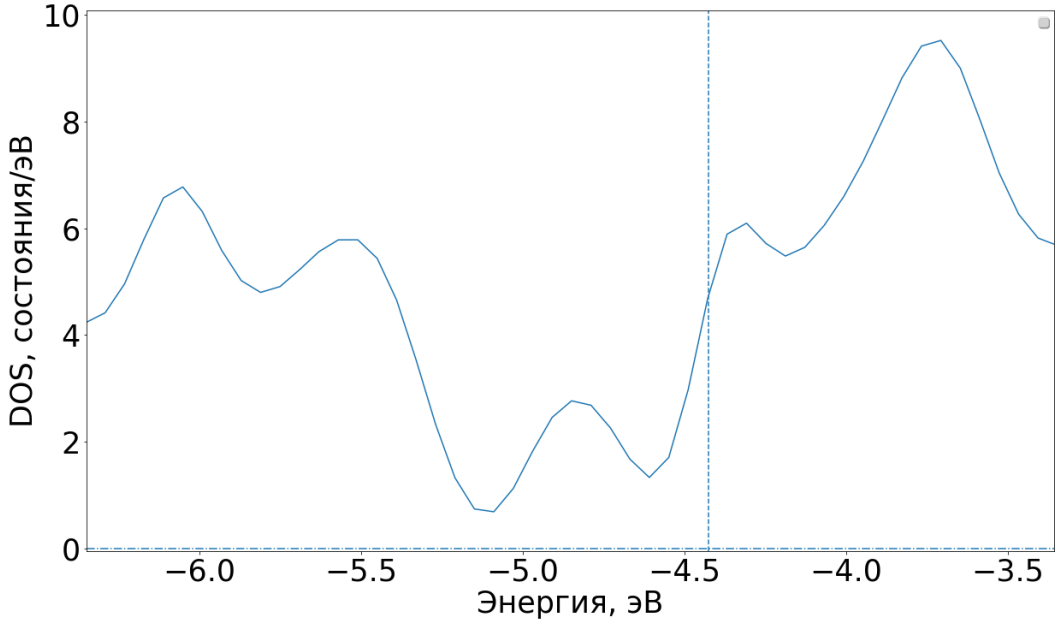

Рис. 28. Плотность электронных состояний ОСУНТ (8,0) с адатомом Ti на позиции H

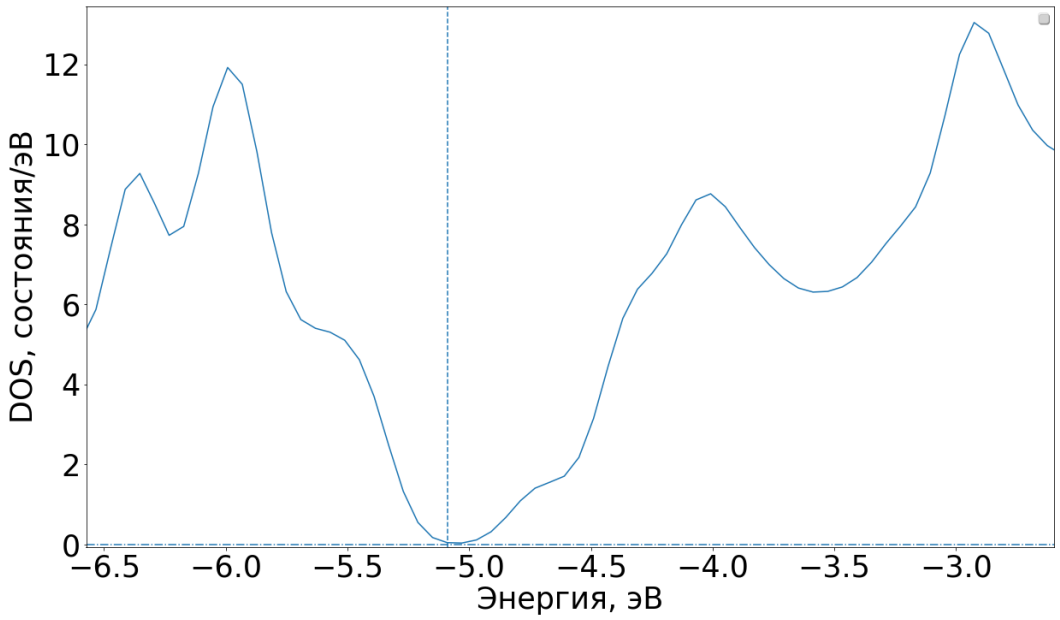

Рис. 29. Плотность электронных состояний ОСУНТ (8,0) с адатомом Pt на позиции A

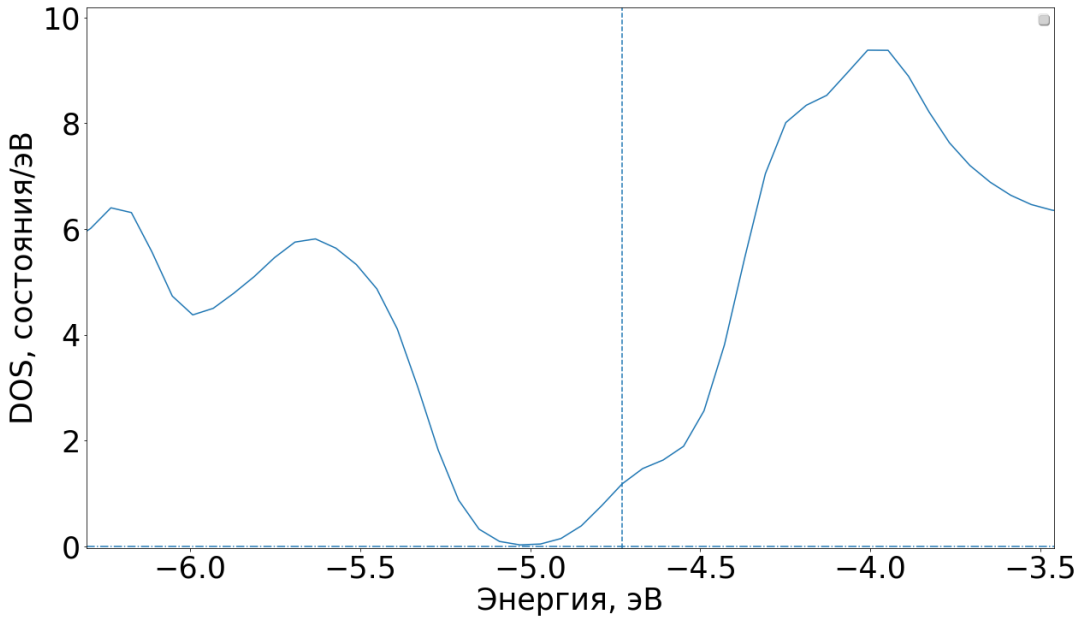

Рис. 30. Плотность электронных состояний ОСУНТ (8,0) с адатомом Ru на позиции H

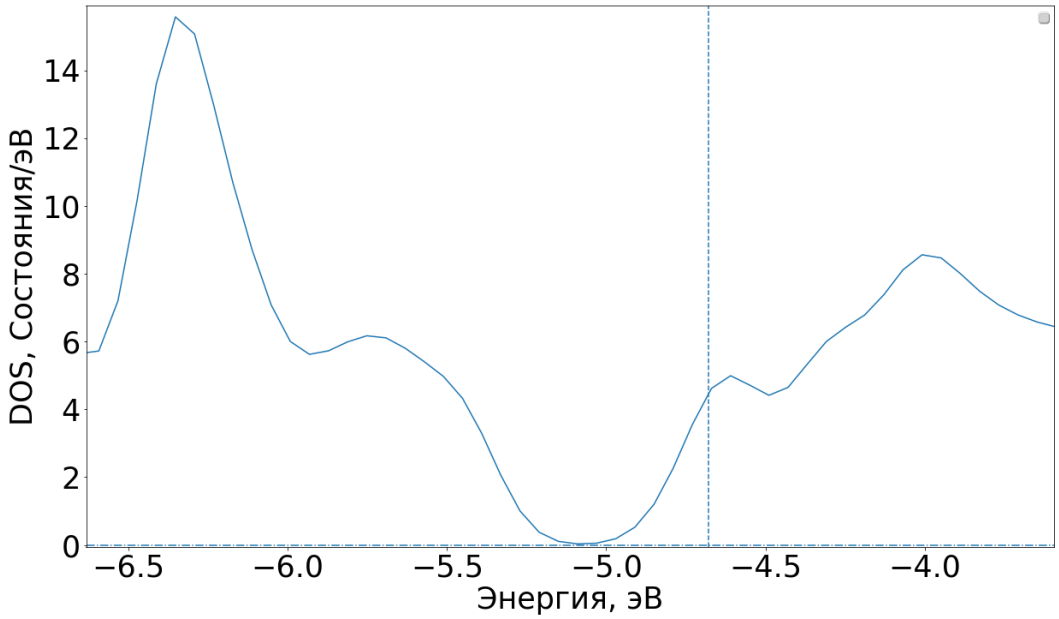

Рис. 31. Плотность электронных состояний ОСУНТ (8,0) с адатомом Cr на позиции H

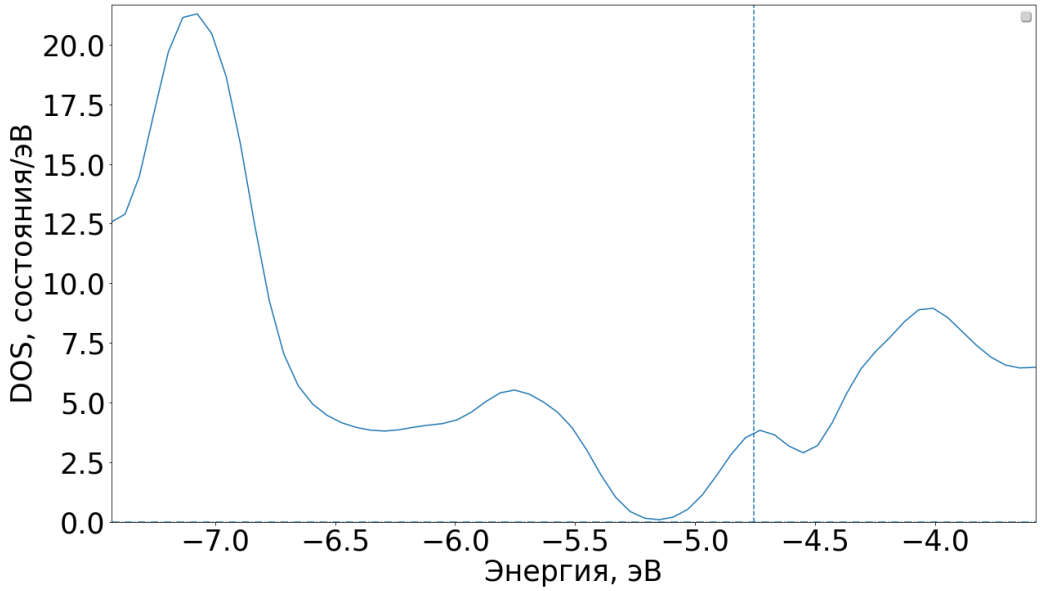

Рис. 32. Плотность электронных состояний ОСУНТ (8,0) с адатомом Ni на позиции A

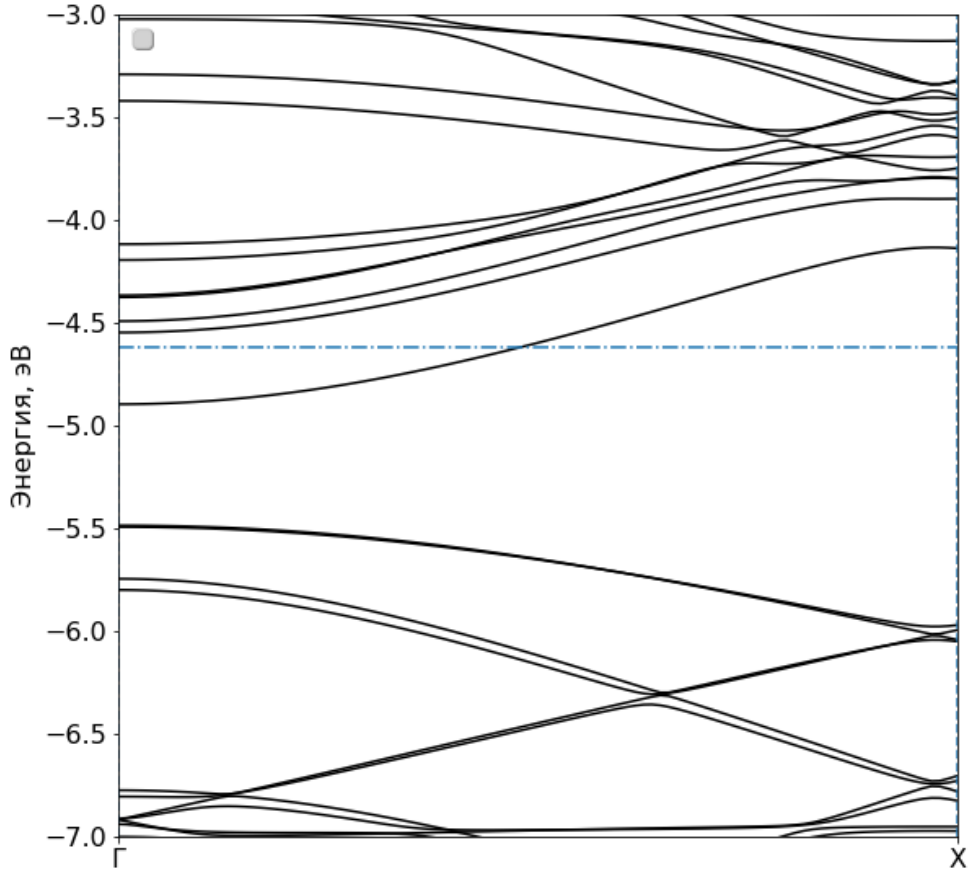

Рис. 33. Зонная структура ОСУНТ (8,0) с адатомом Al на позиции H

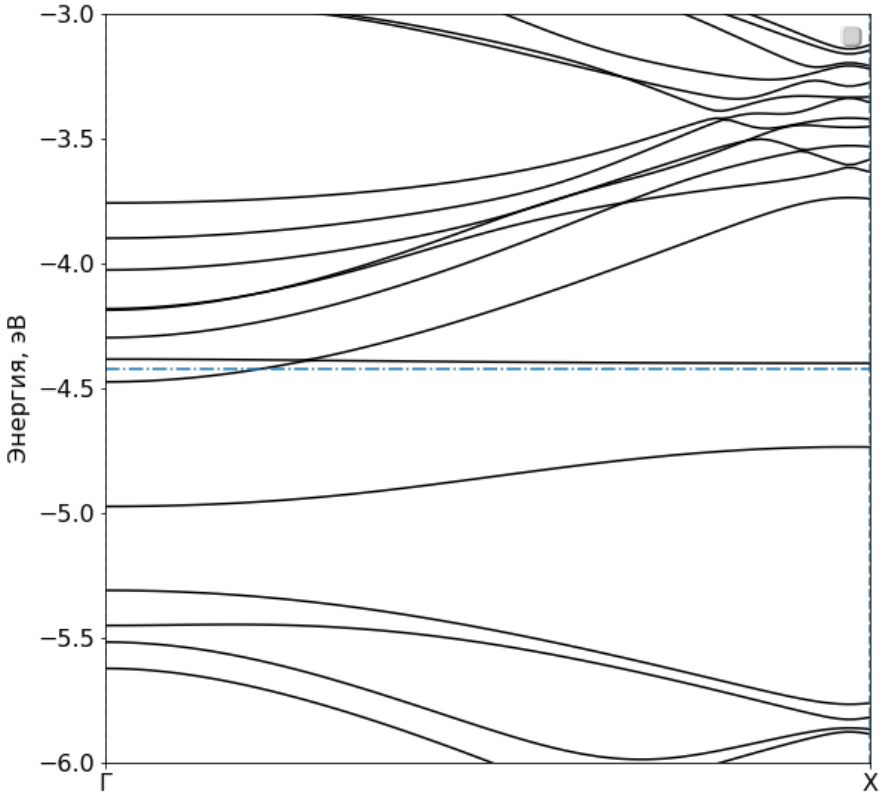

Рис. 34. Зонная структура ОСУНТ (8,0) с адатомом Ti на позиции H

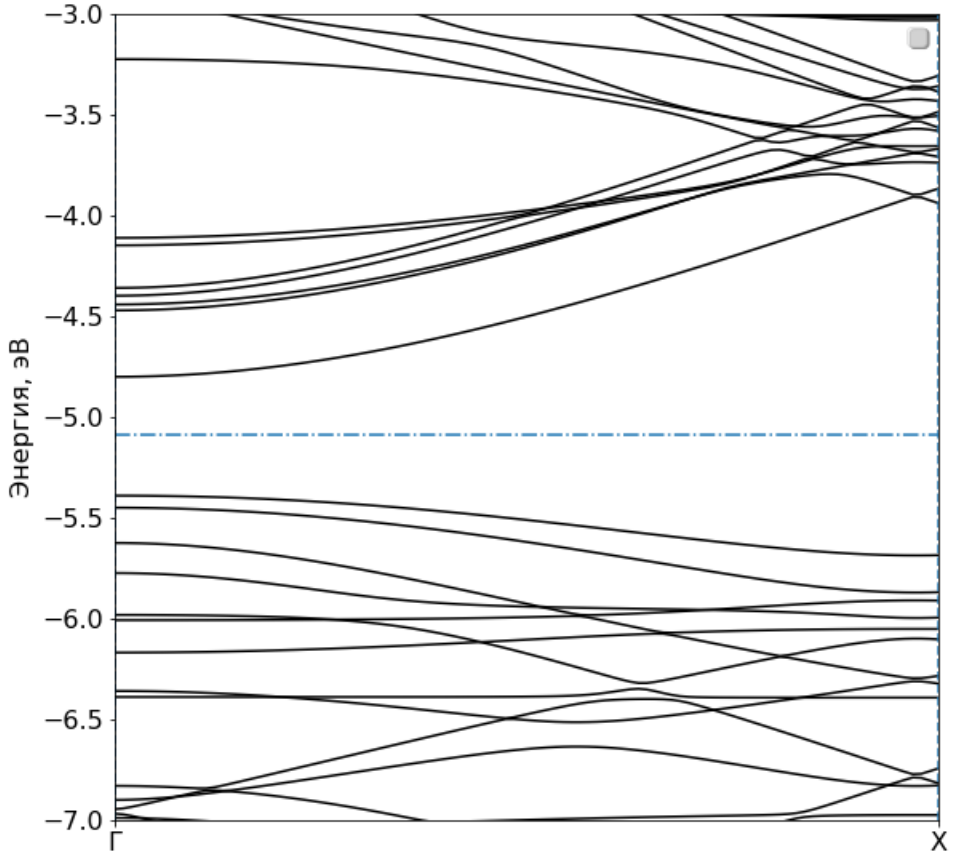

Рис. 35. Зонная структура ОСУНТ (8,0) с адатомом Pt на позиции A

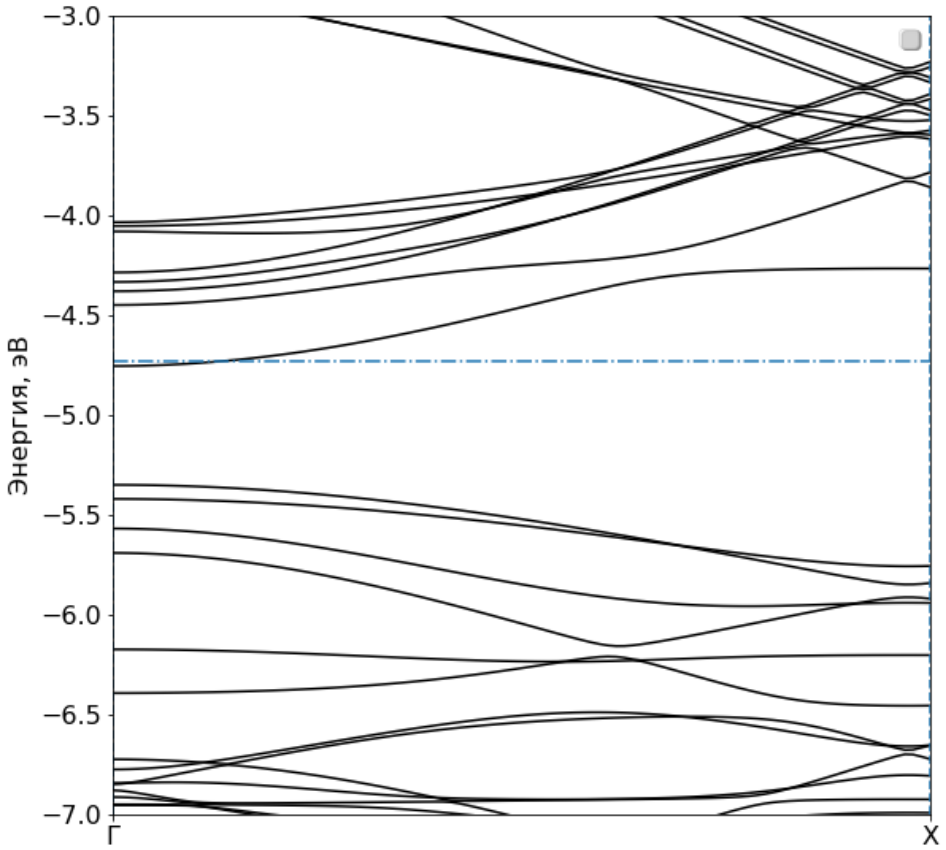

Рис. 36. Зонная структура ОСУНТ (8,0) с адатомом Ru на позиции H

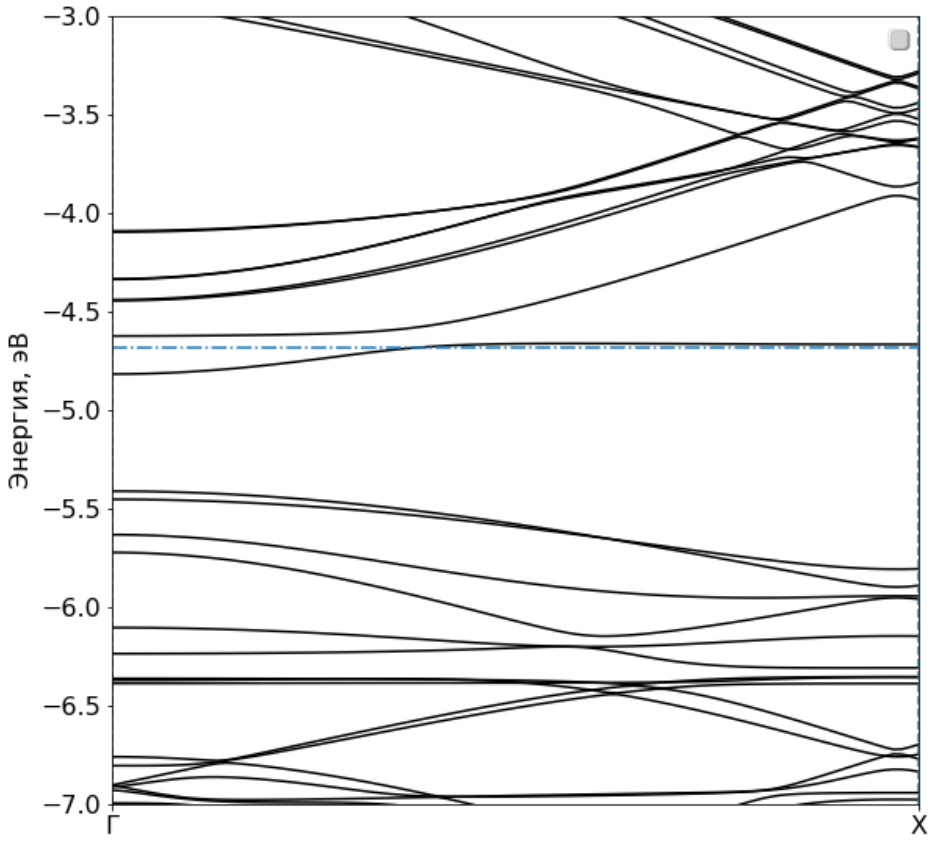

Рис. 37. Зонная структура ОСУНТ (8,0) с адатомом Cr на позиции H

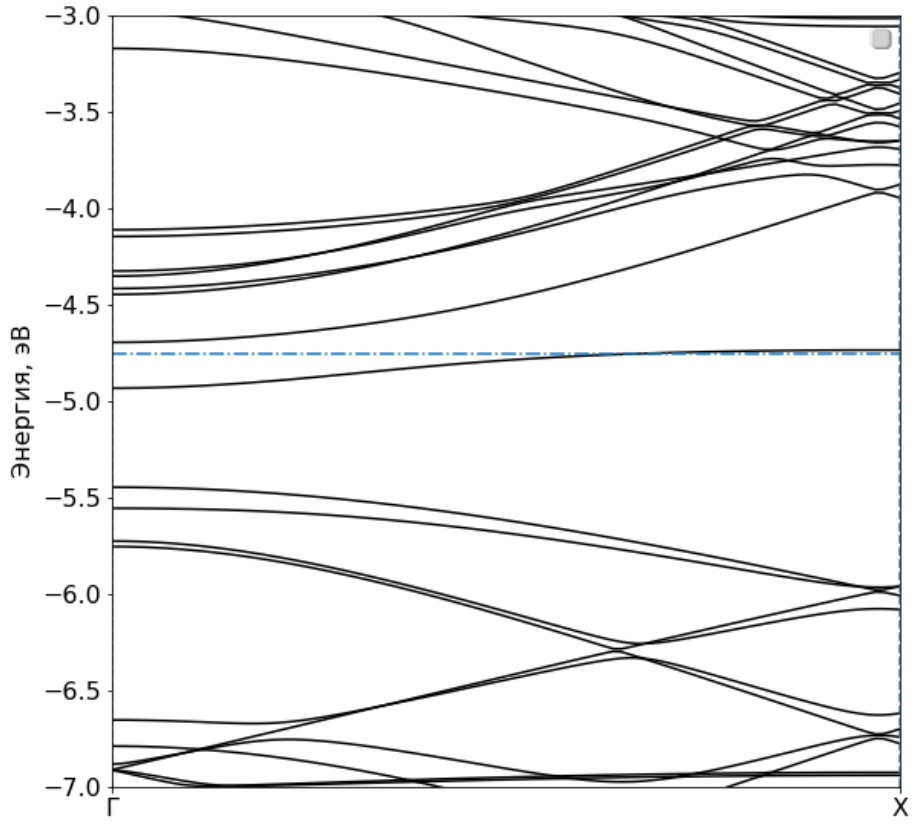

Рис. 38. Зонная структура ОСУНТ (8,0) с адатомом Ni на позиции A

В результате допирования ОСУНТ (8,0) наблюдается уменьшение ширины запрещённой зоны для всех случаев адсорбции, что согласуется с другими исследованиями. В некоторых случаях нанотрубка сохраняет полупроводниковые свойства, не изменяя ширину запрещённой зоны, либо уменьшая её вплоть до 0,217 эВ. Однако для большинства нанотрубок наблюдается приобретение проводящих свойств вследствие касания уровня Ферми зоны проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования были воспроизведены модели идеальной и допированной ОСУНТ, на основе которых проведён анализ влияния адсорбции атомов металлов на геометрию нанотрубки, а также на её электронные свойства. В результате исследования установлено, что атомы, адсорбировавшиеся на поверхности ОСУНТ (8,0), способны влиять на электронную структуру нанотрубки, уменьшая запрещённую зону. Также определено влияние на плотность электронных состояний системы, в результате которого для преобладающего большинства случаев адсорбции наблюдалось уменьшение энергии перехода. В исследовании установлено изменение геометрии поперечного сечения нанотрубки на более овальную, а также её особенности для адсорбции на позициях A, H и T. Определена зависимость энергии адсорбции для каждой позиции от адсорбирующегся атома для: Al, Ni, Ti, Cr, Ru, Pt. Кроме того, получившиеся значения достаточны для адсорбции атомов водорода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, et al. Quantum ESPRESSO: a modular and opensource software project for quantum simulations of materials. J Phys Condens Matter, 21:395502 (2009)

2. М. В. Харламова, А. А. Елисеев, Л. В. Яшина, Д. И. Петухов, Ч. Лиу, Ч. Ванг, Д. А. Семененко, А. И. Белогорохов. Изучение электронной структуры одностенных углеродных нанотрубок, заполненных бромидом кобальта. Письма в ЖЭТФ, том 91, выпуск 4, 210–214 (2010)

3. Dan C. Sorescu, Kenneth D. Jordan, Phaedon Avouris. Theoretical Study of Oxygen Adsorption on Graphite and the (8,0) Single–walled Carbon Nanotube. J. Phys. Chem. B, 105, 11227-11232 (2001)

4. Hong–mei Wang, Hong–xia Wang, Ying Chen, Yue–jie Liu, Jing xiang Zhao, Qing–hai Cai, Xuan–zhang Wang. Phosphorus–doped graphene and (8,0) carbon nanotube: Structural, electronic, magnetic properties, and chemical reactivity. Applied Surface Science 273, 302– 309 (2013)

5. Masoud Darvish Ganji, Fatemeh Soghra Emami Skardi. Adsorption of Glucose Molecule onto Platinum–Decorated Single–Walled Carbon Nanotubes: A Dispersion–Corrected DFT Simulation, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 23:3, 273–282 (2015)

6. Liu Hongxia, Zhang Heming, Song Jiuxu, Zhang Zhiyong. Electronic structures of an (8,0) boron nitride/carbon nanotube heterojunction. Journal of Semiconductors, 31(1), 013001 (2010)

7. E. Durgun, S. Dag, V. M. K. Bagci, O. Gülseren, T. Yildirim, S. Ciraci., Systematic study of adsorption of single atoms on a carbon nanotube. PHYSICAL REVIEW B 67, 201401(R) (2003)

8. L. B. da Silva, S. B. Fagan, R. Mota. Ab Initio Study of Deformed Carbon Nanotube Sensors for Carbon Monoxide Molecules. Nano Lett., Vol. 4, No. 1, – С. 65–67 (2004)

9. Karami Horastani Z, et al. First–principles study of H_2 adsorption on the pristine and oxidized (8,0) carbon nanotube. International Journal of Hydrogen Energy. – С. 1–7 (2013)

10. Valeria Verdinelli, Estefanía Germán, Carla R. Luna, Jorge M. Marchetti, María A. Volpe, Alfredo Juan. Theoretical Study of Hydrogen Adsorption on Ru–Decorated (8,0) Single–Walled Carbon Nanotube. The Journal of Physical Chemistry (2014)

11. H. Xiao, S.H. Li, J.X. Cao. First–principles study of Pd–decorated carbon nanotube for hydrogen storage. Chemical Physics Letters 483, 111–114 (2009)

12. Seenithurai S, et al. Al–decorated carbon nanotube as the molecular hydrogen storage medium. International Journal of Hydrogen Energy. – С. 1–9 (2014)

13. T. Yildirim, S. Ciraci. Titanium-Decorated Carbon Nanotubes as a Potential High–Capacity Hydrogen Storage Medium. PRL 94, 175501 (2005)

14. Yi–Jun Xu, Jun–Qian Li. The interaction of N2 with active sites of a single–wall. Chemical Physics Letters 412, 439–443 (2005)

15. Елецкий А В. "Сорбционные свойства углеродных наноструктур". УФН 174, 1191–1231 (2004)

16. A. Javey, J. Kong (eds.). Carbon Nanotube Electronics, Series on Integrated Circuits and Systems. Springer Science+Business Media, LLC, 233 Spring Street, New York, NY 10013, USA (2009)

17. Харламова М В. "Электронные свойства одностенных углеродных нанотрубок и их производных". УФН 183, 1145–1174 (2013)

18. С.А. Созыкин, А.Н. Соболев. Физика наноразмерных систем: учебное пособие. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ. Ч. 1. –113 с. (2016)

19. José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón6 and Daniel Sánchez–Portal. The SIESTA method for ab initio order–N materials simulation. J. Phys.: Condens. Matter 14 2745 (2002)

20. Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, et al. Quantum ESPRESSO: a modular and opensource software project for quantum simulations of materials. J Phys Condens Matter, 21:395502 (2009)

21. J.P. Perdew, Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Phys. Rev. B 45, 13244 (1992)

22. David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. Phys. Rev. B 41, 7892 (1990)

23. Kresse G., Furthmuller J. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane Wave Basis Set. Comput. Mater. Sci., 6, 15−50 (1996)

24. Perdew J. P., Burke J., Ernzerhof M. Generalized Gradient. Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett., 77, 3865−3868 (1996)

25. Grimme S. J. Accurate Description of Van der Waals Complexes by Density Functional Theory Including Empirical Corrections. Comput. Chem., 25, 1463−1473 (2004)

26. Baerends E. J., Ellis D. E., Ros P. Self-Consistent Molecular Hartree−Fock−Slater Calculations I. The Computational Procedure. Chem. Phys., 2, 41−51 (1973)

27. G. te Velde, Baerends E. J. Numerical Integration for Polyatomic Systems. J. Comput. Phys., 99, 84−98 (1992)

28. Fonseca Guerra C., Visser O., Snijders J., G. te Velde., Baerends E. J. Methods and Techniques in Computational Chemistry. STEF: Cagliari, Italy, Vol. 95, pp 305−395 (1995)

29. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev., 136, B864−B871 (1964)

30. Hoffmann R. Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures. VCH: New York, (1988)

31. B. Delley. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. The Journal of Chemical Physics 92:1, 508-517 (1990)

32. F.L. Hirshfeld. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. Theoretica Chimica Acta 44, 129 (1977)

33. Jianwei Wei, Huifang Hu, Hui Zeng, Zhipeng Zhou, Weiwei Yang, Ping Peng. Effects of nitrogen substitutional doping on the electronic transport of carbon nanotube. Physica E 40, 462–466 (2008)

34. S. Datta. Electronic Transport in Mesoscopic Systems. Cambridge University Press, New York, (1995)

35. Seung–Hoon Jhi, Steven G. Louie, and Marvin L. Cohen. Electronic Properties of Oxidized Carbon Nanotubes. PHYSICAL REVIEW LETTERS, 1710–1713 (2000)

36. Seung Mi Lee, Kay Hyeok An, Young Hee Lee, Gotthard Seifert, Thomas Frauenheim. A Hydrogen Storage Mechanism in Single–Walled Carbon Nanotubes. J. Am. Chem., 123, 5059–5063 (2001)

37. Ni Mei–Yan, Wang Xian–Long, Zeng Zhi. Interaction of hydrogen molecules on Ni–doped single–walled carbon nanotube. Chin. Phys. Soc. and IOP Publishing Ltd, Vol 18 No 1 674–1056/2009/18(01)/0357–06. – С. 357–362 (2009)

38. S. Dapprich, I. Komaromi, K.S. Byun, K. Morokuma, M.J. Frisch. A new ONIOM implementation in Gaussian98. Part I. The calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives. Mol. Struct. (Theochem) 461/462 1 (1999)

39. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. J Mol Model 19, 1–32 (2013)

40. M.J. Frisch et al. GAUSSIAN 98. Gaussian, Pittsburgh, PA, (1998)

41. Delley B. From molecules to solids with the DMol3 approach. J Chem Phys, 113, 7756 (2000)

42. Dion M., Rydberg H., Schroder E., Langreth D. C and Lundqvist B. I. Van der Waals Density Functional for General Geometries. Phys. Rev. Lett. 92: 246401 (2004)

43. G. Chen and Y. Kawazoe. Interaction between a single Pt atom and a carbon nanotube studied by density functional theory. PHYSICAL REVIEW B 73, 125410 (2006)

44. G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total energy calculations using a plane-wave basis set Phys. Rev. B 54, 11169 (1996)

45. P. Pulay. Convergence acceleration of iterative sequences. The case of scf iterationPhys. Chem.Lett. 73, 393 (1980)

46. Hiroshi Nakano, Hirokazu Ohta, Akira Yokoe, Kentaro Doi, Akitomo Tachibana. First–principle molecular–dynamics study of hydrogen adsorption on an aluminum–doped carbon nanotube. Journal of Power Sources 163, 125–134 (2006)

47. K. Doi, K. Nakamura, A. Tachibana. Periodic RegionalDFTProgram Package. Ver. 2, Tachibana Lab., Kyoto University, Kyoto, (2004)

48. Brandon G. Cook, William R. French, Kalman Varga. Electron transport properties of carbon nanotube–graphene contacts. APPLIED PHYSICS LETTERS 101, 153501 (2012)

49. Anurak Udomvech, Teerakiat Kerdcharoen, Tanakorn Osotchan. First principles study of Li and Li+ adsorbed on carbon nanotube: Variation of tubule diameter and length. Chemical Physics Letters 406, 161–166 (2005)

50. E. A. McCullough, E. Aprà, and J. Nichols. Comparison of the Becke−Lee−Yang−Parr and Becke−Perdew−Wang Exchange-Correlation Functionals for Geometries of Cyclopentadienyl−Transition Metal Complexes. The Journal of Physical Chemistry A 101 (13), 2502-2508 (1997)

51. Пре– и постпроцессор для моделирования свободных и деформированных углеродных нанотрубок с помощью пакетов Firefly и Siesta: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012616584 / С.А. Созыкин. – заявл. 29.05.2012; зарег. 20.07.2012; опуб. 20.12.2012; Бюл. Роспатента RU ОБПБТ № 4(81). – С. 142.

52. GUI4dft - Визуализация и анализ результатов расчетов в рамках теории функционала электронной плотности: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020613506 / С.А. Созыкин. – заявл. 05.03.2020; зарег. 17.03.2020; опуб. 17.03.2020.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность научному руководителю Созыкину С.А. за предоставление возможности для выполнения экспериментальной работы и графической обработки данных, в том числе, в режиме самоизоляции, а также за поддержку в процессе написания работы с превосходным разъяснением затруднительных ситуаций. Также автор благодарит коллектив кафедры физики наноразмерных систем за предоставленную литературу и позитивный настрой.