

АДИАБАТИЧЕСКИЕ И ВЕРТИКАЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

И. К. Петрушенко, Н. А. Иванов

Иркутский государственный технический университет,
физико-технический институт, Иркутск, Россия

igor.petrushenko@istu.edu

PACS 03.67.Lx, 31.15.E, 61.48.De

В данной работе в рамках теории функционала плотности рассчитаны вертикальные и адиабатические потенциалы ионизации модельных одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Проанализированы тенденции изменений значений потенциалов ионизации при рассмотрении структур с различными длинами и диаметрами. Выявлены отличия в изменении геометрической структуры ОУНТ различной длины в процессе ионизации.

Ключевые слова: ОУНТ, потенциал ионизации, DFT, BP86.

1. Введение

После открытия углеродных нанотрубок (УНТ) Иджимой в 1991 году интерес к изучению их свойств непрерывно растет [1]. Уникальные структурные, механические, физические, химические и электрические свойства обуславливают их применение во многих областях науки и техники [2–4]. Совершенствование технологий синтеза УНТ в макроскопических масштабах, последние успехи в их разделении по длинам и типам открывают еще большие перспективы практического применения.

Кроме того, УНТ обладают комбинацией свойств, делающих их превосходными эмиттерами электронов: нанометровые размеры, высокие электро- и теплопроводимость, химическая стабильность, механическая прочность и идеальность структуры. Полевая эмиссия нанотрубок была впервые обнаружена в 1995 году и с тех пор интенсивно изучается. Недавно было обнаружено, что эффективная эмиссия электронов возможна не только с концов нанотрубок, но и с их боковой поверхности [5].

Полевая эмиссия, как известно, обладает преимуществами перед термоэлектронной: не требуется нагрева до высоких температур, ток эмиссии почти полностью регулируется внешним полем. Изучению эмиссионных свойств как однослойных (ОУНТ), так и многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) посвящен ряд статей [6–7]. Многочисленные примеры применения ОУНТ и МУНТ в качестве эмиттеров электронов можно посмотреть, например, в статье [8].

Удивительно, что изучению потенциалов ионизации (IP), которые имеют непосредственное отношение к эмиссионным характеристикам УНТ, уделено крайне мало внимания. Насколько нам известно, существует всего несколько статей, в которых определяются IP УНТ. В работе Буонокоре с сотр. определяются IP и сродства к электрону как для чистых ОУНТ с разными длинами, так и для массивов УНТ [9]. Бузату с сотр. определили IP для ОУНТ с диаметрами 0.6 и 1.2 нм [10]. Наконец, в работе Сеницына с сотр. были вычислены

IP для ряда нанотрубок разной длины и диаметров [11]. Однако, ни в одной из вышеназванных статей не было указания на то, какой тип IP, вертикальный или адиабатический, определяли авторы. Более того, в последней работе также не был указан метод квантовой химии, с помощью которого определялись свойства ОУНТ.

Широко известно, что существует два вида IP – вертикальный и адиабатический: разность энергий между минимумами потенциальных кривых исходной и ионизованной молекул дает адиабатический IP, тогда как разность энергий между минимумом потенциальной кривой исходной молекулы и ее катион-радикалом в такой же конфигурации представляет собой вертикальный IP.

Несомненно, для многих органических соединений вертикальный и адиабатический IP имеют достаточно близкие значения, но, например, для молекулы метана вертикальный IP больше адиабатического на 1.7 эВ, а для силана – на 1.2 эВ [12]. Следовательно, в работах, направленных на их изучение, необходимо определять независимо друг от друга оба вида IP.

В связи с вышесказанным, в данной работе в рамках теории функционала плотности (DFT) были определены адиабатические и вертикальные IP для ряда модельных ОУНТ типа armchair, обладающих разными длинами и диаметрами.

2. Материалы и методы

Структуры $C_{12n}H_{4n}$, $C_{16n}H_{4n}$, $C_{20n}H_{4n}$ были использованы в качестве моделей ОУНТ типа armchair, где $n = 5, 6, 7$. Концевые связи для всех моделей были насыщены водородом для того, чтобы избежать эффекта «оборванных» связей. На рис.1. в качестве примера приведена ОУНТ $C_{60}H_{20}$.

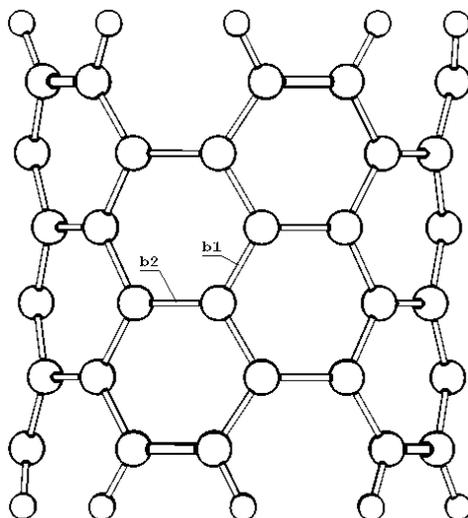


РИС. 1. Боковая поверхность ОУНТ $C_{60}H_{20}$ (изображение задней стенки опущено для ясности). Длины C–C связей, направленных вдоль оси и вдоль окружности ОУНТ, обозначены соответственно как b1 и b2. Большими кружками обозначены атомы углерода, малыми – атомы водорода

Для всех вычислений использовалась программа Orca 2.8 [13]. Расчёты проводились в рамках теории DFT, был использован функционал GGA BP86 [14,15]. В качестве базисного набора использовался набор SVP, эквивалентный широко применяемому набору 6-31G* [16]. Квантовохимические расчеты проводились неограниченным (unrestricted) методом из-за наличия неспаренных электронов в исследуемых системах.

Вычисление IP проводилось следующим образом:

$$IP = E(\text{ОУНТ}^+) - E(\text{ОУНТ}),$$

где $E(\text{ОУНТ})$ и $E(\text{ОУНТ}^+)$ — полные равновесные энергии ОУНТ и ее катион-радикала. В данной работе вертикальный IP определялся как разность энергий исходной ОУНТ в ее равновесном состоянии и ее катион-радикалом в точно такой же конфигурации. Для вычисления адиабатического IP, была определена $E(\text{ОУНТ}^+)$ с оптимизацией геометрии.

3. Результаты и обсуждения

В таблице 1 приведены рассчитанные величины адиабатических и вертикальных IP для исследуемых ОУНТ с разными длинами и диаметрами.

ТАБЛИЦА 1. Рассчитанные вертикальные и адиабатические потенциалы ионизации исследуемых в работе ОУНТ

Вертикальный IP, эВ			
n, n	$C_{12n}H_{4n}$	$C_{16n}H_{4n}$	$C_{20n}H_{4n}$
5, 5	5.549	5.596	5.567
6, 6	5.513	5.418	5.568
7, 7	5.469	5.286	5.550
Адиабатический IP, эВ			
n, n	$C_{12n}H_{4n}$	$C_{16n}H_{4n}$	$C_{20n}H_{4n}$
5, 5	5.490	5.569	5.530
6, 6	5.468	5.396	5.540
7, 7	5.433	5.267	5.528

Анализируя данные Таблицы 1 видно, что значения вертикальных IP превышают соответствующие значения адиабатических IP для всех исследуемых ОУНТ. Такое превышение можно отнести к различию взаимного расположения кривых потенциальной энергии исходной нанотрубки и ее катион-радикала, что говорит о заметных геометрических пере-строениях в процессе ионизации.

Наблюдается тенденция к уменьшению IP с увеличением диаметра ОУНТ, причем большая разность проявляется для коротких ОУНТ. Для самой длинной в исследуемом ряду ОУНТ наблюдается уже меньшая зависимость IP от диаметра: 0.017 эВ для вертикального IP и 0.002 эВ для адиабатического IP при увеличении n от 5 до 7. Можно предположить, что значения потенциалов ионизации для более коротких ОУНТ ($C_{12n}H_{4n}$, $C_{16n}H_{4n}$) подвержены влиянию «краевых эффектов», поэтому наблюдается сравнительно большие зависимость IP от диаметра. Следовательно, представляется целесообразным для теоретического изучения реальных ОУНТ использовать фрагмент не менее $C_{20n}H_{4n}$.

Также мы не можем говорить об устойчивой тенденции к уменьшению или повышению IP при увеличении длины исследуемых нанотрубок (при постоянном диаметре). Однозначно ответить на вопрос, является ли, например, значение вертикального IP, равное 5.596 эВ для ОУНТ $C_{16n}H_{4n}$ локальным или же глобальным максимумом в ряду нанотрубок с увеличивающимися длинами, по полученным данным нельзя.

Если сравнить разности вертикальных и адиабатических IP для каждой исследуемой структуры, то наибольшая величина наблюдается для $C_{60}H_{20}$, а наименьшая — для $C_{140}H_{28}$ и

$C_{112}H_{28}$. Равенство вертикального и адиабатического потенциалов свидетельствует о близкой форме кривых потенциальной энергии ОУНТ и ее катион-радикала, которые располагаются вертикально друг над другом, либо об очень пологом виде этих кривых в области минимума.

Для того, чтобы проанализировать изменение структуры нанотрубок при ионизации и ее влияние на исследуемые IP в таблице 2 приводятся рассчитанные значения изменения длин и диаметров всех исследуемых в работе ОУНТ при ионизации.

ТАБЛИЦА 2. Изменение длин Δl и диаметров Δd исследуемых ОУНТ

n, n	$\Delta l, \Delta d, \text{Å}$ для $C_{12n}H_{4n}$	$\Delta l, \Delta d, \text{Å}$ для $C_{16n}H_{4n}$	$\Delta l, \Delta d, \text{Å}$ для $C_{20n}H_{4n}$
5,5	0.016, 0.009	0.016, 0.007	0.014, 0.007
6,6	0.014, 0.012	0.012, 0.011	0.013, 0.014
7,7	0.011, 0.013	0.011, 0.013	0.011, 0.016

Анализ табличных данных показывает, что абсолютная величина изменения длины всех исследуемых ОУНТ в процессе ионизации очень близка (0.011–0.016 Å), однако, учитывая увеличение длины в ряду исследуемых ОУНТ от 6.163 до 11.118 Å, становится понятно, что структурные перестроения ОУНТ $C_{12n}H_{4n}$, являются более сильными, чем у $C_{20n}H_{4n}$. Удаление одного электрона с молекулярной орбитали оказывает драматическое влияние на относительное изменение длины короткой ОУНТ, приводя к сильному изменению длин С-С связей, направленных вдоль ее оси (b1, рис. 1).

Диаметр всех структур также меняется в процессе ионизации, что говорит о том, что изменяются длины тех С-С связей, которые направлены вдоль окружности ОУНТ (b2, рис. 1). Однако, как для коротких, так и для длинных ОУНТ не обнаружено существенных отличий в изменении величин диаметров при ионизации.

В заключение, необходимо отметить, что для получения ясного понимания зависимости изменения IP от длины и диаметра необходимо провести большее число квантово-химических расчетов данных структур. Более того, интересной представляется возможность создать двумерный массив нанотрубок с электронными свойствами, отличными от одиночных ОУНТ. Однако, требуемое на высокоуровневые расчеты таких систем машинное время пока делают эти задачи трудновыполнимыми.

Мы полагаем, что данная статья будет служить стимулом для будущих экспериментальных и теоретических работ по изучению влияния диаметра, хиральности, длины ОУНТ на их электронные свойства.

4. Заключение

В работе в рамках теории функционала плотности были определены вертикальные и адиабатические IP для ОУНТ с разными длинами и диаметрами. Согласно расчетам, для всех исследуемых структур вертикальные IP имеют большие значения, чем соответствующие им адиабатические IP. Это свидетельствует о структурных перестроениях каркаса ОУНТ при ионизации.

Была выявлена заметная разница в относительном изменении коротких и длинных моделей ОУНТ при ионизации: для структур $C_{12n}H_{4n}$ наблюдаются большие изменения в геометрическом строении, чем для $C_{20n}H_{4n}$. Сделан вывод о целесообразности использования более длинных ОУНТ для моделирования свойств реальных нанотрубок.

Литература

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. — 1991. — V.354. — P. 56–58.
- [2] Wong E. W., Sheehan P. E. and Lieber C. M. Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes // *Science*. — 1997. — V.277. — P. 1971–1975.
- [3] O’Connell M. J. et. al. Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes // *Science*. — 2002. — V.297. — P. 593–596.
- [4] Петрушенко И.К., Иванов Н.А. Оптические свойства коротких углеродных нанотрубок с концевыми пиррольными заместителями. Квантовохимическое исследование // *Вестник Иркутского государственного технического университета*. — 2011. — Т.50, №3. — С. 110–116.
- [5] Guangyu C., Lee C. Electron emission from the side wall of an individual multiwall carbon nanotube // *Carbon*. — 2007. — V.45. — P. 281–284.
- [6] Heer W.A.D., Chatelain A., Ugarte D. A carbon nanotube field-emission electron source // *Science*. — 1995. — V.270. — P. 1179–1180.
- [7] Shiraishi M., Ata M. Work function of carbon nanotubes // *Carbon*. — 2007. — V.45. — P. 281–284.
- [8] Cheng Y., Zhou O. Electron field emission from carbon nanotubes // *C. R. Physique*. — 2003. — V.4. — P.1021–1033.
- [9] Buonocore F. et. al. Ab initio calculations of electron affinity and ionization potential of carbon nanotubes // *Nanotechnology*. — 2008. — V.19. — P. 025711.
- [10] Buzatu D.A. et. al. Electronic properties of single-wall carbon nanotubes and their dependence on synthetic methods // *IEEE transactions on industry applications*. — 2004. — V.40, №5. — P. 1215–1219.
- [11] Синицын Н.И. и др. Изучение влияния геометрических параметров на эмиссионные свойства углеродных нанотрубок с металлической проводимостью // *Нанотехника*. — 2007. — №9. — С. 3–6.
- [12] Бурштейн К.Я., Шорьгин П.П. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. М.: Наука, 1989. — 104 с.
- [13] Neese F. ORCA - ab initio. Density Functional and Semiempirical Program Package (v. 2.8.0), Universitat Bonn. — 2009.
- [14] Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Phys. Rev. A*. — 1988. — V.38. — P. 3098–3100.
- [15] Perdew J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev. A*. — 1986. — V.33. — P. 8822–8824.
- [16] Schaefer A., Horn H., Ahlrichs R. J. Fully optimized contracted Gaussian-basis sets for atoms Li to Kr. // *Chem. Phys.* — 1992. — V.97. — P. 2571–2577.