

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С.КУРНАКОВА

---

На правах рукописи

КЕПИ ОЛЕГ МИХАЙЛОВИЧ

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ПЕРЕХОДНЫМИ  
МЕТАЛЛАМИ

(02.00.04 — физическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва — 1999

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии  
им. Н.С.Курнакова Российской Академии Наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук

П.Н.Дьячков

Официальные оппоненты:  
член-корреспондент РАН  
кандидат физико-математических наук

А.Д.Изотов  
В.И.Путышев

Ведущая организация:

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Защита диссертации состоится «24» июня 1999г. в 10 часов на заседании  
Специализированного Совета К 002.37.02 в Институте общей и неорганической  
химии им. Н.С.Курнакова РАН по адресу:  
117907 Москва, ГСП-1, Ленинский проспект 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и  
неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН

Автореферат разослан «24» июня 1999г.

Ученый секретарь  
Специализированного Совета,  
кандидат химических наук



/Жуков Э.Г./

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Вслед за фуллеренами, в начале 90-х годов был открыт новый класс поверхностных форм углерода — углеродные нанотрубки. Вследствие особенностей их строения, материалы на основе нанотрубок обнаружили целый ряд замечательных свойств. Среди них выделяются высокая металлическая проводимость или полупроводниковые свойства для различных нанотубулярных структур, высокая протяженность отдельной нанотрубки, наличие полого внутреннего канала, проходящего по всей ее длине, благодаря чему возможно образование интеркалированных соединений. Это открывает перспективы создания проводников и полупроводников молекулярного уровня — нанопроводов на основе нанотрубок, свойства которых, в частности, электрические, можно варьировать в широких пределах путем введения интеркаланта. В ходе синтеза чаще всего получается смесь нанотрубок различного строения, а методы их разделения еще недостаточно эффективны для того, чтобы выделить из смеси компоненты определенной структуры в количествах, достаточных для проведения анализа. Вместе с тем, совершенствуются методы получения образца с заданной геометрией, каким, например, является метод лазерного распыления графита. Возникает задача теоретического прогнозирования свойств таких объектов с целью предсказания нанотрубочных материалов с определенными характеристиками. Благодаря всесторонним теоретическим исследованиям в рамках существующих квантовохимических методов, электронная структура чисто углеродных нанотрубок в последние годы исследована достаточно полно. Однако, электронная структура легированных металлами углеродных нанотрубок, за исключением щелочных металлов и алюминия, еще не изучалась. Таким образом, теоретическое исследование электронной структуры легированных переходными металлами углеродных нанотрубок и разработка с этой целью соответствующих расчетных методов является фундаментальной проблемой квантовой химии нанопроводов, решению которой посвящена эта работа.

Целью диссертации была разработка квантовохимического метода расчета электронной структуры, специфичного для квазиодномерных систем с симметрией, близкой к цилиндрической, а также анализ результатов расчета электронной структуры углеродных нанотрубок, легированных атомами переходных металлов.

Научная новизна. С момента открытия углеродных нанотрубок и до настоящего времени вышло большое число работ, в которых различными методами квантовой химии изучается электронное строение чисто углеродных нанотрубок различного диаметра и структуры. Вместе с тем, нет теоретических исследований нанотрубок, легированных переходными металлами. Это объясняется отсутствием хороших методов расчета электронной структуры таких сложных протяженных систем, как углеродные нанотрубки, включающих атомы тяжелых элементов, например, переходных металлов.

Для решения этой проблемы в настоящей работе предложен, разработан и программно реализован новый квантовохимический метод, названный методом линейных присоединенных цилиндрических волн (1D-ЛПЦВ), специализированный для расчета систем с симметрией, близкой к цилиндрической и содержащих тяжелые металлы.

Впервые получены данные по зонной структуре углеродных нанотрубок, легированных атомами переходных металлов.

На основании данных по зонным структурам цепочек из атомов металлов, которые могут рассматриваться в качестве металлической подсистемы легированной нанотрубки, сделаны выводы об относительной устойчивости цепочек и их влиянии на проводимость нанотрубок с широкой запрещенной зоной.

На основании данных по парциальным плотностям  $3d$ -состояний легирующего элемента предсказано значительное увеличение электрической проводимости углеродных нанотрубок с металлической проводимостью при легировании

нанотрубок атомами переходных металлов середины первого переходного периода.

Практическая значимость работы состоит в том, что:

- разработан новый квантовохимический метод расчета зонной структуры и предложена его программная реализация, которая позволяет получать зонную структуру, полные и парциальные плотности состояний для квазиодномерных систем с симметрией, близкой к цилиндрической;
- определены законы дисперсии электронов и плотности состояний для систем типа  $[M@C_{20}]_{\infty}$ , где  $M$  — атом  $3d$ -металла;
- предсказано увеличение электрической проводимости нанотрубок и устойчивости металлических подсистем в ряду легированных углеродных нанотрубок состава  $[M@C_{20}]_{\infty}$  для атомов середины I переходного периода (Cr, Mn, Fe, Co), что указывает на одно из перспективных направлений синтеза нанопроводов.

Апробация работы. Отдельные этапы работы докладывались на Международной конференции “Применения компьютеров в химических исследованиях” SACR 96 (Москва, 1996г.), на XIV Международной конференции “Электрон-фононная динамика и эффект Яна-Геллера” (Италия, 1998г.), на I и II Международных конференциях “Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии” (Санкт-Петербург, 1996 и 1998г.), на 10-й Школе-симпозиуме “Современная химическая физика” (Туапсе, 1998г.) и 16-й Всероссийской Школе-симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Клязьма, 1998г.), на XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 1998г.), а также на ежегодных Конкурсах научных работ ИОНХ РАН (1996 и 1998г.), где оба раза работа была отмечена третьими премиями.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №97-03-33729. Работа выполнялась также в рамках Государственной научно-технической программы “Актуальные направления в физике конденсированных сред”, направление “Фуллерены и атомные кластеры”, проект 98-061.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 11-ти печатных работах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4-х глав, выводов, приложений и списка литературы (112 наименований), содержит 47 рисунков, 2 таблицы и занимает объем 120 страниц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана характеристика объекта исследования — углеродных нанотрубок, указана возможность образования интеркалированных соединений с металлами и отмечена одна из наиболее перспективных областей применения указанных объектов — наноэлектроника. В связи с возможными применениями отмечена необходимость теоретического изучения электронной структуры легированных углеродных нанотрубок с целью прогнозирования их свойств, трудности такого изучения и связанная с этим необходимость разработки новых квантовохимических методов. Поставлена задача разработки квантовохимического метода расчета электронной структуры нанопроводов, а также обсуждена неадекватность имеющихся методов расчета зонной структуры и плотностей состояний углеродных нанотрубок, в применении к трубкам, легированным атомами переходных металлов.

Первая глава представляет собой обзор литературных данных. Дан обзор методов получения и разделения чисто углеродных и легированных нанотрубок. Указаны наиболее перспективные методы получения образцов заданной структуры. Охарактеризованы возможные области применения нанотрубчатых материалов и, как наиболее перспективная, выделена квантовая электроника, где нанотрубки могут выступать в качестве проводников и компонентов электронных схем, выполненных на молекулярном уровне.

Рассмотрены данные расчетов электронной структуры чисто углеродных и легированных нанотрубок, полученные в рамках существующих квантовохимических методов. Следуя первому неэмпирическому расчету зонной структуры

углеродной нанотрубки  $[C_{20}]_{\infty}$ , обсуждены условия образования металлического характера зонной структуры нанотрубок. С учетом дальнейших работ, описаны соотношения между диаметром, хиральностью одностенных углеродных нанотрубок и их проводящими свойствами. Отмечено, что в зависимости от этих параметров, нанотрубка может обладать металлической проводимостью, являться узкозонным или широкозонным полупроводником. Показано, что зонная структура чисто углеродных нанотрубок может быть достаточно хорошо оценена уже в рамках  $\pi$ -электронного приближения, а также оценены изменения энергетической щели в результате смешения  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбиталей, обусловленного кривизной стенки трубки. Обсуждены данные квантовохимических расчетов о влиянии альтернирования длин связей на свойства нанотрубок.

Перечислены искажения электронной структуры и связанные с этим изменения ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g$ , которые могут быть вызваны дефектами структуры нанотрубок. Отмечено, что радиальные деформации приводят обычно к усилению металлического характера проводимости, а осевые — к увеличению ширины запрещенной зоны. Дефекты топологии, такие как вхождения пяти- и семичленных циклов в регулярную структуру нанотрубки, образованную шестичленными углеродными циклами, обуславливают сопряжения тубуленов различной хиральности и близкого диаметра и могут порождать  $p$ - $n$ -переходы молекулярного уровня.

Обсуждены результаты расчетов в приближении Хюккеля и псевдопотенциальные расчеты электронной структуры нанотрубок, легированных калием и алюминием.

Последний раздел этой главы посвящен описанию метода линеаризованных присоединенных плоских волн для кристаллов (3D-ЛППВ), в результате развития которого получены методы расчета электронной структуры квазиодномерных систем (1D-ЛППВ и линейных присоединенных цилиндрических волн, 1D-ЛПЦВ), использованные в этой работе. Метод 1D-ЛПЦВ разработан в этой диссертации.

Во второй главе рассмотрена электронная структура полимеров и легированных металлами углеродных нанотрубок по данным метода линеаризованных присоединенных плоских волн (1D-ЛППВ).

В начале главы приводится описание развитого ранее\* метода 1D-ЛППВ для квазиодномерных систем. Считается, что в пространстве вблизи атомов (I) электронный потенциал сферически симметричен (рис. 1) и постоянен в пространстве между ними (II). Это так называемое *muffin-tin* (MT) приближение. Поскольку в рассматриваемых системах неограниченное движение электронов возможно лишь в одном направлении (вдоль оси  $z$ ), а вдоль двух других электронная плотность сосредоточена в ограниченной области, считается, что в направлениях, перпендикулярных оси  $z$ , система заключена между четырьмя плоскими непроницаемыми барьерами, так, что на границе этой области (III) и за ее пределами (IV) волновая функция равна нулю. Расстояние  $a$  между стенками выбирается таким, чтобы внутри бруска сечением  $a \times a$ , бесконечного в направлении оси трансляций, помещалась существенная часть электронной плотности изучаемой системы.

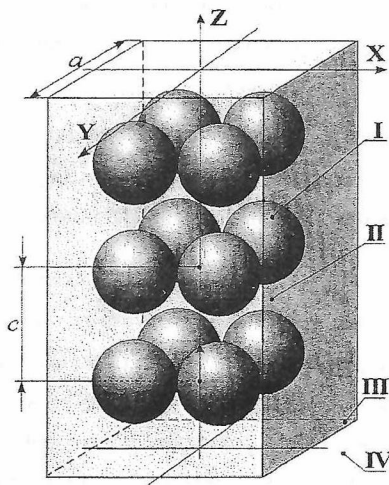
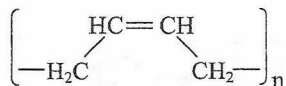


Рис. 1. Иллюстрация *muffin-tin* (MT) приближения 1-D метода линеаризованных присоединенных плоских волн.

В связи с тем, что используемый метод ранее был протестирован всего лишь на одной системе — карбине, т.е. линейной цепочке из атомов углерода, потребовалось провести его дополнительное тестирование на других простых системах и оценить его применимость к расчету нанотрубок. Для этого первоначально была рассчитана электронная структура полимеров с известными фотоэлектронными спектрами: полиэтилена ( $-\text{CH}_2-$ )<sub>n</sub>, поли(*цис*-бутадиена)

\* Дьячков П.Н., Николаев А.В. // ДАН. 1995. Т.344. №5. С.633-638.





и поли(*para*-фенилена) ( $-\text{C}_6\text{H}_4-$ )<sub>n</sub>.

В случае поли(*para*-фенилена) расчет проводился для линейной цепочки, состоящей из бензольных колец, лежащих в одной плоскости. Элементарная ячейка представляла собой бензольное кольцо с длинами связей и валентными углами, характерными для бензола. Расстояние между двумя атомами углерода соседних бензольных колец взято равным 1,46 Å, что соответствует аналогичному расстоянию в бифениле. В выбранной структуре поли(*cis*-бутадиена) все атомы углерода были расположены в одной плоскости. В той же плоскости расположены и атомы водорода, связанные с атомами С, образующими связь С=С. Углы Н-С=С равны 125°, а длины связей С=С 1,34 Å. Пары атомов Н, связанных с четырехкратно координированным углеродом, располагались над и под этой плоскостью. Углы при этих атомах С тетраэдрические. Длина связи С-С 1,48 Å, а все длины связей С-Н 1,08 Å. Выбранная структура полиэтилена представляет собой зигзагообразную цепочку из атомов углерода, атомы водорода расположены по обе стороны ее плоскости. Все углы — тетраэдрические. Длины связей С-С и С-Н соответственно равны 1,54 и 1,09 Å.

На рис. 2 представлены рассчитанные законы дисперсии электронов, а также полная ( $N_T$ ) и парциальные  $1s(\text{H})$ -,  $2s(\text{C})$ - и  $2p(\text{C})$ - плотности состояний рассмотренных полимеров, уширенные по нормальному закону распределения с полушириной 0,25 эВ. Там же для сравнения приведены их фотоэлектронные спектры (ФЭС)\*. Для поли(*para*-фенилена) приведен ФЭС линейного тетрамера, составленного из четырех бензольных колец. Горизонтальная пунктирная линия с обозначением  $E_F$  указывает положение дна зоны проводимости. Рассчитанная ширина валентной зоны, равная 18 эВ, полностью совпадает с экспериментальной величиной. Сопоставление ФЭС с плотностью состояний валентной зоны пока-

\* *Beamson G., Briggs D. High resolution XPS of Organic Polymers. The Scienta ESCA 300 database. Wiley, 1992. 295 P.*

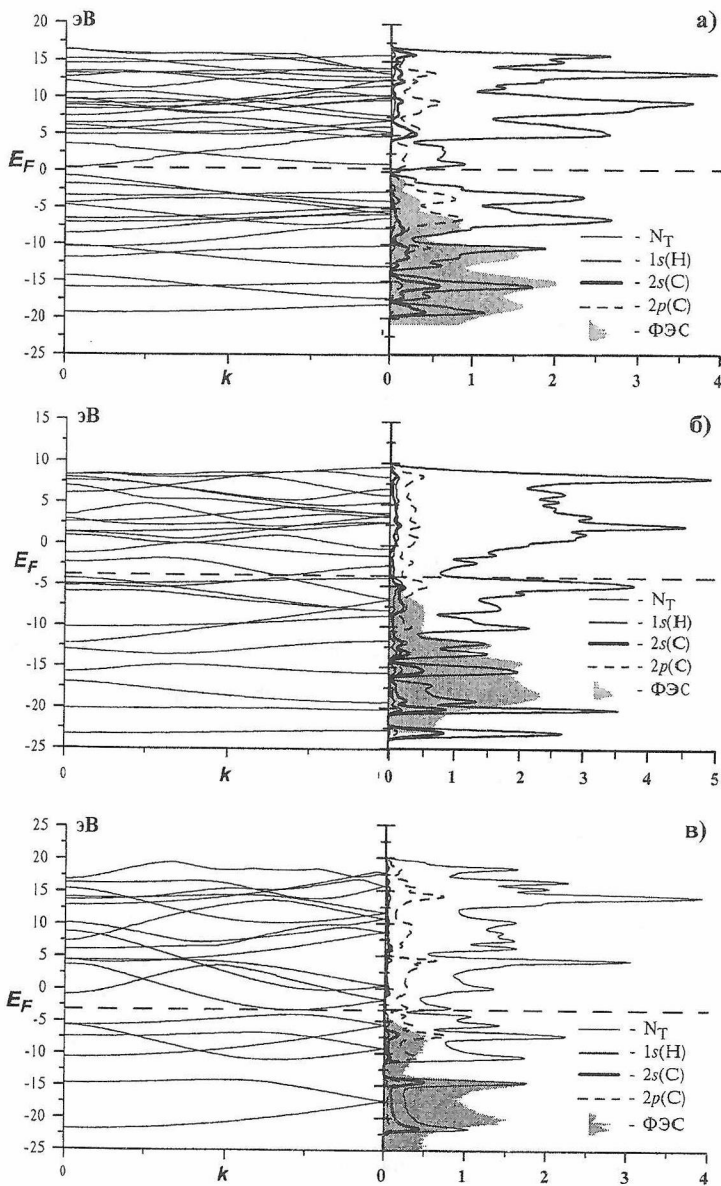


Рис. 2. Законы дисперсии электронов, а также полная ( $N_T$ ) и парциальные  $1s(H)$ -,  $2s(C)$ - и  $2p(C)$ - плотности состояний поли(пара-фенилена) (а), поли(цис-бутадиена) (б) и полиэтилена (в) в сопоставлении с экспериментальным ФЭС.

зывает, что три полосы в ФЭС в области от 0 до -7 эВ с пиками, отвечающими энергиям связи электронов 6, 4 и 1 эВ, соответствуют преимущественно  $2p_{\pi}(C)$ -состояниям. Положения этих полос в спектре практически совпадают с пиками  $2p(C)$ - или полной плотности состояний. При удалении от потолка валентной зоны появляются  $2s(C)$ -,  $2p(C)$ - и  $1s(H)$ -компоненты на кривых плотности состояний, так что в структуре, расположенной глубже -9 эВ с пиками при -10, -13 и -16 эВ, доминируют вклады  $2s(C)$ - и  $1s(H)$ -электронов. В целом, как положение, так и число полос спектра тетрамера хорошо согласуются с рассчитанными кривыми плотностей состояний.

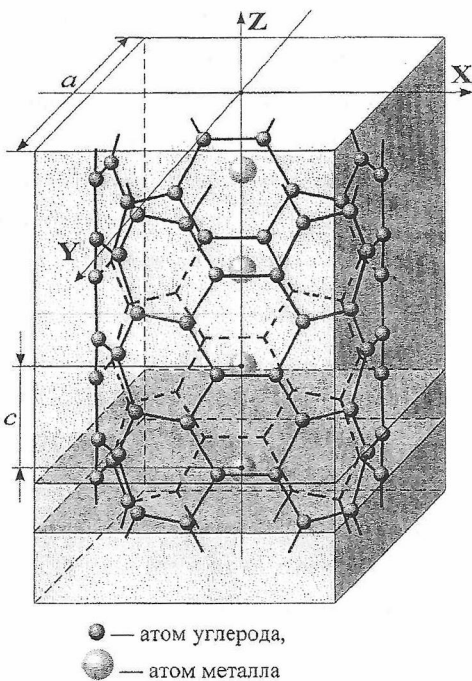
Для поли(*цис*-бутадиена) расчетная ширина валентной зоны, 19 эВ, также совпадает с экспериментом. Из-за меньшего, чем в поли(*пара*-фенилене), числа  $\pi$ -электронов, лишь первая полоса в ФЭС с пиком при -6 эВ интерпретируется как обусловленная преимущественно ионизацией с  $2p(C)$ -состояний. Расчетной структуре из двух полос с пиками при -7,5 и -10 эВ соответствует одна широкая полоса, расположенная от -6 до -11 эВ. Интенсивному пику вблизи -12,5 эВ на ФЭС соответствуют два теоретических пика — при -12 и -13 эВ. Широкой полосе с пиками при -16 и -20 эВ и плечом при -17,5 и -5 эВ соответствуют четыре теоретические полосы полной плотности состояний с пиками при -15, -17,5, -18,5 и -20 эВ.

Для полиэтилена расчет воспроизводит экспериментальную ширину валентной зоны  $20 \pm 1$  эВ. Полностью совпадает положение экспериментальных и теоретических пиков, расположенных вблизи -14 и -21 эВ. Предсказанной щели в интервале от -14 до -11,5 эВ соответствует провал на экспериментальном ФЭС; по данным эксперимента, ширина щели около 1,6 эВ. Серии теоретических пиков, расположенных от потолка валентной зоны до -11,5 эВ с наиболее интенсивным максимумом при -7 эВ, соответствует полоса с пиком при этой же энергии. Теоретическое значение ширины верхней полосы валентной зоны, состоящей из четырех ветвей, составляет 7 эВ, что в пределах точности эксперимента совпадает с величиной, определенной экспериментально. В валентной зоне полиэтилена от -3 до -5 эВ и в зоне проводимости от 3 до 1,5 эВ  $2s(C)$ -состояний не наблюдается.

Серия из четырех пиков в валентной области от  $-3$  до  $-11,5$  эВ отвечает смешанным переходам с  $2p_{\pi}(C)$ -,  $2s(C)$ - и  $1s(H)$ -состояний. Группа из двух ярко выраженных пиков в области от  $-14$  до  $-21$  эВ соответствует  $2s(C)$ - с небольшой примесью  $2p_{\sigma}(C)$ -состояний. Теоретическая ширина запрещенной зоны равна  $2$  эВ; она отвечает прямому переходу вблизи  $k = (2/3\pi)/c$ .

Таким образом, метод 1D-ЛППВ дает возможность в хорошем согласии с данными фотоэмиссионных спектров рассчитать зонную структуру одномерных систем типа органических полимеров. При этом с требуемой для эксперимента точностью воспроизводится расположение пиков, но не их интенсивности, для расчета которых, очевидно, требуется вычисление матричных элементов соответствующих переходов. Расчеты несколько занижают ширину запрещенной зоны изученных систем, что является обычным для такого рода методов. Итак, результаты расчетов полимеров, вместе с аналогичными данными для карбина, говорят о том, что использование МТ-приближения метода 1D-ЛППВ оправдано для расчета электронной структуры одномерных систем.

Расчеты электронного строения углеродных нанотрубок состава  $[M@C_{20}]_{\infty}$ , легированных щелочными Li, Na, K, Rb, щелочноземельным Ca и переходными металлами Ti, Mn, Cu, Co проведены для случая наиболее простой нехиральной структуры, элементарная ячейка которой содержит 20 атомов углерода и атом металла в центре ячейки. Длины связей C-C выбраны равными  $1,42 \text{ \AA}$ , как в



**Рис. 3.** Выбор элементарной ячейки для углеродной нанотрубки  $[M@C_{20}]_{\infty}$  в методе 1D-ЛППВ.

графитовом слое. Возможным альтернированием длин связей пренебрегаем. Диаметр рассматриваемых трубок равен  $6,78 \text{ \AA}$ , что практически совпадает с диаметром фуллерена  $C_{60}$ . Параметр поперечного сечения потенциального бруска  $a$  выбран равным  $9,5 \text{ \AA}$ , что примерно равно ван-дер-ваальсову диаметру трубки. Выбор элементарной ячейки в методе 1D-ЛППВ показан на рис. 3.

Из сопоставления плотностей состояний чисто углеродной  $[C_{20}]_{\infty}$  и легированной литием  $[Li@C_{20}]_{\infty}$  нанотрубок можно видеть, что обе трубки характеризуются металлическим типом спектра. Как показывает сравнение плотностей  $s$ -состояний соединений  $[Li@C_{20}]_{\infty}$  и  $[Li_2@C_{20}]_{\infty}$ , удвоение концентрации щелочного металла в трубке приводит к возрастанию плотности состояний на уровне Ферми и под ним. Эти результаты свидетельствуют о том, что внедрение металла в углеродную нанотрубку должно приводить к значительному повышению электропроводности нанопроводов. В этой легированной системе перенос заряда должен осуществляться с участием как углеродной, так и металлической подсистем.

Из сравнения парциальных плотностей  $s$ -состояний щелочных металлов в ряду соединений состава  $[M@C_{20}]_{\infty}$ , где с  $M = Li, Na, K, Rb$ , видно, что ширина  $s$ -полосы щелочного металла убывает с ростом его порядкового номера. Это говорит о том, что внедрение легких щелочных металлов в углеродные нанотрубки должно вызывать более значительные изменения их электрических свойств.

В случае трубок, легированных переходными металлами, наибольший интерес представляет расположение валентных  $3d$ -уровней металла относительно уровня Ферми. Из рассчитанных кривых парциальных плотностей  $3d(M)$ -состояний можно видеть, что положение  $3d(M)$ -полосы относительно уровня Ферми, ее ширина и форма существенно зависят от природы металла. По мере того как атомный номер переходного металла возрастает,  $3d(M)$ -полоса смещается вниз относительно уровня Ферми, сужается и на ней исчезает структура, обусловленная эффектами кристаллического поля. В результате для легких металлов, например титана, пик  $3d$ -состояний лежит выше уровня Ферми, а для

тяжелых  $3d$ -металлов, например для меди (рис. 4),  $3d(M)$ -состояния оказываются под уровнем Ферми, а значит, интеркалирование таких металлов должно оказывать лишь слабое влияние на электрические свойства таких материалов. В частности,  $3d(Cu)$ -электроны должны быть неактивны в явлениях электропроводности в системе  $[Cu@C_{20}]_{\infty}$ , и медная цепочка не должна принимать участия в этих явлениях, при том, что металлическая медь является одним из лучших проводников. Внедрение металла середины переходного периода (Mn) в углеродные нанопровода с металлическим типом проводимости должно сопровождаться наиболее значительным ростом их электропроводности.

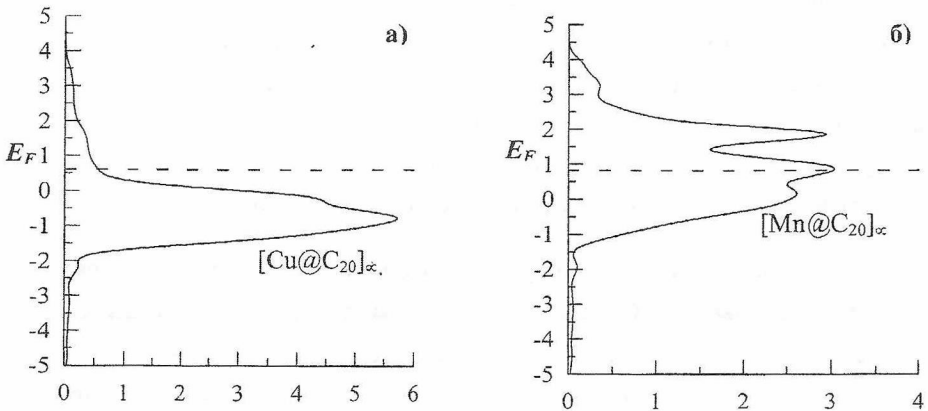


Рис. 4. Парциальная плотность  $3d$ -состояний в системе  $[Cu@C_{20}]_{\infty}$  (а) и  $[Mn@C_{20}]_{\infty}$  (б).

Растяжение трубки  $[Mn@C_{20}]_{\infty}$  вдоль оси трансляций на 5% сопровождается понижением уровня Ферми, возрастанием парциальной  $3d$ -( $Mn$ ) и полной ( $N_T$ ) плотностей состояний, а также сужением  $3d$ -( $Mn$ )-полосы; деформационный потенциал  $dE_F/dc = -1.9$  эВ/Å и  $d(N_T)/dc = 1.8$  состояний/Å. Таким образом, в рамках разработанного метода удастся получить качественную картину плотности состояний для легированных металлами фуллереновых нанотрубок и сделать выводы о влиянии металла на характер электронной структуры таких систем.

Вместе с тем, расчеты обнаружили некоторые ограничения применимости метода 1D-ЛППВ к нанотрубкам, которые связаны с тем, что рассматриваемые системы

$[M@C_{20}]_n$  обладают осью симметрии пятого порядка и для них должны встречаться вырожденные зоны, отвечающие представлениям е-типа, а в методе 1D-ЛППВ все зоны оказываются невырожденными. Расщепление вырожденных уровней в этом методе связано с тем, что при выборе граничных условий в виде бесконечного бруска в МТ-приближении на характер зонной структуры влияют низкосимметричные возмущения от четырех непроницаемых барьеров, ограничивающих рассматриваемую область. Этот недостаток должен устраняться в теории 1D-ЛППВ в приближении полного потенциала для межсферной области, т.е. при учете постепенного роста потенциала при переходе от центра к периферии в плоскости, перпендикулярной оси рассматриваемой системы.

Однако, в достижимых базисах  $\approx 500$  функций требуемое вырождение не восстанавливается. Это потребовало разработки нового метода, метода присоединенных цилиндрических волн.

В третьей главе подробно изложены физические основы и математический аппарат метода присоединенных цилиндрических волн для квазиодномерных систем.

В предложенном методе принимается, что в пространстве между атомами (I) электронный потенциал постоянен, а вблизи атомов (II) сферически симметричен (рис. 5). Такое приближение принималось и в методе 1D-ЛППВ. Отличие состоит в том, что

здесь для нанотрубок принимаются более реалистичные граничные условия: считается, что система заключена в непроницаемый потенциальный ящик

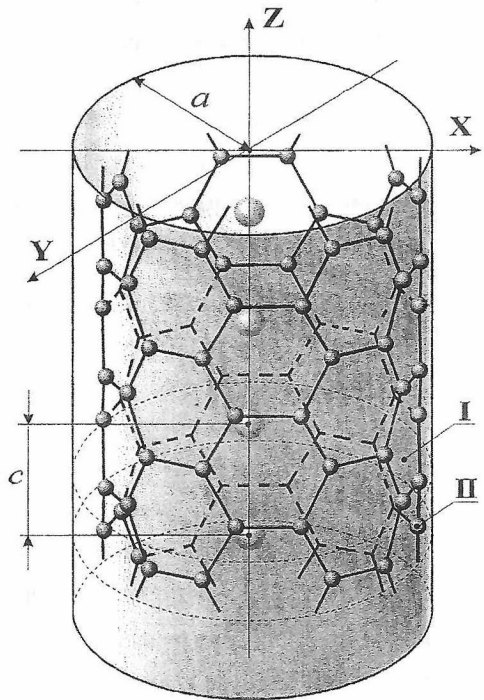


Рис. 5. Вид граничных условий и выбор элементарной ячейки в методе линейных присоединенных цилиндрических волн.

цилиндрической формы, так что на границе и за пределами рассматриваемой системы волновая функция равна нулю. Радиус  $a$  цилиндра выбирается таким, чтобы внутри него помещалась существенная часть электронной плотности системы.

Вид базисных волновых функций для межатомного пространства и в области атомов различен. Волновые функции в пространстве между атомами являются решениями уравнения Шредингера для свободного движения электрона внутри цилиндра радиуса  $a$  и бесконечного вдоль направления оси трансляций, а внутри МТ-областей они разлагаются в ряд по сферическим гармоникам, решениям радиального уравнения Шредингера и производным этих решений по энергии. Коэффициенты разложения, входящие в выражение для волновой функции в пространстве атомов, определяются из требования непрерывности базисной волновой функции и ее первой производной на границе МТ-областей, что достигается с помощью теоремы сложения для функций Бесселя, от которых зависит волновая функция межсферной области.

С использованием найденного вида базисных волновых функций получены выражения для интегралов перекрытия и для матричных элементов гамильтониана, которые определяют явный вид секулярного уравнения, собственные значения которого  $E(k)$  определяют законы дисперсии электронов нанопровода с цилиндрической геометрией. Кроме законов дисперсии электронов  $E(k)$ , определяемых секулярным уравнением, электронное строение квазиодномерных бесконечных систем можно охарактеризовать энергетическими зависимостями  $N_e(E)$  полных и парциальных плотностей состояний. Полная плотность состояний определяется видом дисперсионных кривых  $E_n(k)$ , а для расчета парциальных плотностей оценивается разложение электронной плотности для собственных состояний с энергией  $E(k)$ .

Четвертая глава диссертации посвящена применению метода ЛПЦВ к расчету электронной структуры углеродных нанотрубок, легированных переходными металлами. Рассматриваются цепочки из атомов переходных металлов, которые



играют роль металлической подсистемы легированной углеродной нанотрубки. Их электронные структуры сопоставляются с результатами расчетов нанотрубок, легированных соответствующими металлами.

Рассматривались цепочки как с одинаковыми межатомными расстояниями металл-металл, так и с чередованием длин связей. В первом случае расстояния между атомами металла выбирались равными удвоенным атомным радиусам элементов, а во втором они отличались от атомных радиусов на 10% в большую и в меньшую сторону. Радиус цилиндра, внутри которого определялись потенциал и волновая функция системы, во всех случаях полагался равным  $3,5 \text{ \AA}$ , что соответствует радиусу экспериментально наблюдаемых тонких углеродных нанотрубок. Электронный потенциал внутри МТ-сфер полагался равным атомному, а потенциал межсферной области выбирался за начало отсчета энергии.

Результаты расчетов показывают, что все цепочки из атомов переходных металлов, от Sc до Zn без альтернирования длин связей, обладают металлическим типом зонной структуры. В низкоэнергетической области вид дисперсионных кривых всех  $3d$ -переходных металлов имеет много общих особенностей, причем их происхождение, как и в случае  $4s$ -металлов, можно интерпретировать в рамках метода МО ЛКАО и соотнести с МО двухатомных молекул  $M_2$  переходных металлов. Во всех случаях в цепочках атомов металлов без альтернирования (рис. 6) невырожденные зоны  $E_1(1)$  и  $E_1(2)$  представляют собой связывающие и разрыхляющие комбинации  $4s$ - и  $3d(z^2)$ -состояний металла. Во всех переходных металлах зона  $E_1(1)$  полностью заполнена электронами. По мере увеличения порядкового номера переходного металла, ширина этой зоны сначала возрастает, а затем убывает. Двукратно вырожденная узкая зона  $E_2(1)$ , которая располагается между зонами  $E_1(1)$  и  $E_1(2)$ , образована  $3d(x^2-y^2)$ - и  $3d(xy)$ -функциями; ориентация этих функций свидетельствует о том, что это  $\delta$ -связывающая зона. В цепочках без альтернирования длин связей от Sc до V уровень Ферми пересекает именно эту зону и, таким образом, проводимость в этих цепочках должна осуществляться с участием состояний  $\delta$ -типа. Выше расположены двукратно вырожденные зоны

$E_2(2)$  и  $E_2(3)$ , одну из которых можно соотнести с  $\pi$ -состояниями, образованными  $3d(xz)$ - и  $3d(yz)$ -функциями металла. Происхождение другой зоны (и более высокоэнергетических) не поддается трактовке в рамках метода ЛКАО; ее можно связать с металлическими проводящими состояниями с переносом электронов по межсферной области. Начиная с цепочки  $[\text{Cr}]_\infty$ , электроны постепенно заполняют зону  $E_2(3)$ ; зона  $E_2(2)$  целиком лежит выше верхнего заполненного уровня во всех металлических цепочках, кроме медной.

Цепочки из атомов Sc как с альтернированием длин связей (рис. 7), так и без него, характеризуются узкой верхней частично заполненной зоной и, соответственно, высокой плотностью состояний на уровне Ферми, что может привести к высокой проводимости таких нанопроводов.

Прочность химической связи в цепочках, построенных из  $3d$ -металлов, обусловлена связывающим и разрыхляющим характером зон и заполнением их электронами. Во всех случаях связывающая  $\sigma$ -зона  $E_1(1)$  полностью заполнена, поэтому ее влияние приводит к одинаковой стабилизации всех систем. В ряду Sc, Ti, V, Cr наблюдается уширение и постепенное заполнение связывающей  $\delta$ -зоны  $E_2(1)$ . Чем шире эта зона, т.е. чем сильнее  $\delta$ -взаимодействия металл-металл, и чем больше заполнение этой зоны электронами, тем прочнее связь между атомами в цепочке. Таким образом, можно предвидеть возрастание устойчивости цепочек в ряду Sc – Cr по отношению к разрыву связей металл-металл.

Начиная с цепочки из атомов Mn, происходит заполнение разрыхляющей  $\sigma$ -зоны  $E_1(2)$ , что должно приводить к ослаблению химической связи. В цепочках из атомов Ni, Cu и Zn  $\sigma$ -разрыхление полностью компенсирует  $\sigma$ -связывание и такие цепочки должны быть непрочны, т.к. они стабилизированы лишь за счет слабых  $\delta$ -взаимодействий. Цепочка из атомов Cu дополнительно дестабилизирована вследствие частичного заселения разрыхляющей  $d(\pi)$ -зоны  $E_2(2)$ . Заполнение зоны  $E_2(3)$ , которую мы связываем с переносом электронов преимущественно по межсферной области, не должно приводить к стабилизации цепочек второй половины ряда  $3d$ -металлов. Итак, с ростом атомного номера переходного

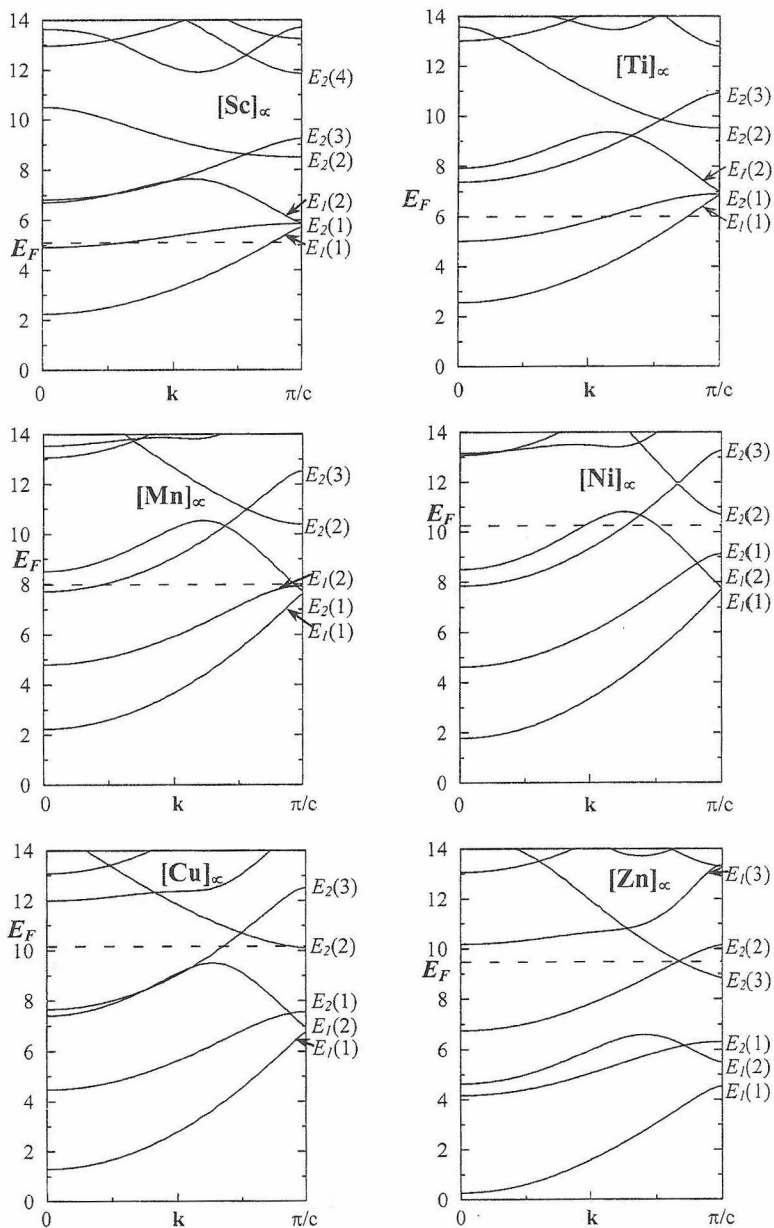


Рис. 6. Зонные структуры цепочек атомов переходных металлов без альтернирования длин связей.

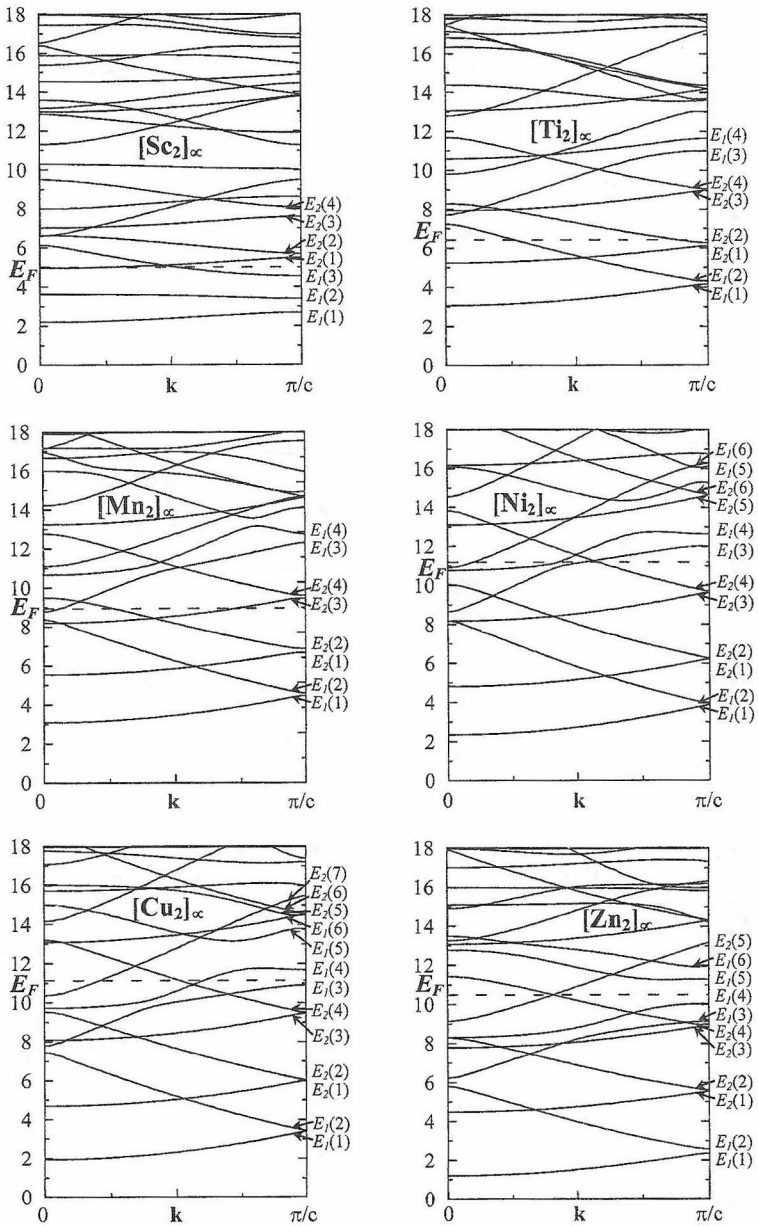


Рис. 7. Зонные структуры цепочек атомов переходных металлов с альтернированием длин связей.

металла стабильность цепочек  $[M]_{\infty}$  должна возрастать к середине периода, а затем убывать.

Далее в этой главе приводится описание зонной структуры нанотрубок, легированных  $3d$ -металлами.

Выбор элементарной ячейки легированной нанотрубки для расчета электронной структуры по методу присоединенных цилиндрических волн показан на рис. 5. Радиус  $a$  цилиндра, внутри которого определяются потенциал и волновая функция системы, полагался равным ван-дер-ваальсову радиусу системы. Для потенциала принималось *muffin-tin*-приближение, т.е. внутри МТ-сфер он полагался равным атомному, а постоянный потенциал межсферной области выбирался за начало отсчета энергии.

В качестве примера на рис. 8 приведена зонная структура нанотрубки  $[Mn@C_{20}]_{\infty}$ . Сопоставление с результатами расчета трубки  $[C_{20}]_{\infty}$  и цепочки из атомов марганца свидетельствует о том, что зоны  $E_1(1)-E_8(1)$  и  $E_1(2)-E_{16}(2)$  аналогичны наблюдаемым для чисто углеродной трубки. Зоны  $E_9(1)$ ,  $E_{10}(1)$  и  $E_{17}(2)$ ,  $E_{18}(2)$  аналогичны  $4s$ - и  $3d$ - зонам Mn. Как следует из плотностей электронных состояний, в области уровня Ферми состояния углеродной и металлической подсистем гибридизованы, что свидетельствует о значительном их взаимодействии и совместном участии в проводимости. Таким образом, введение марганца должно приводить к значительному росту проводимости нанотрубки.

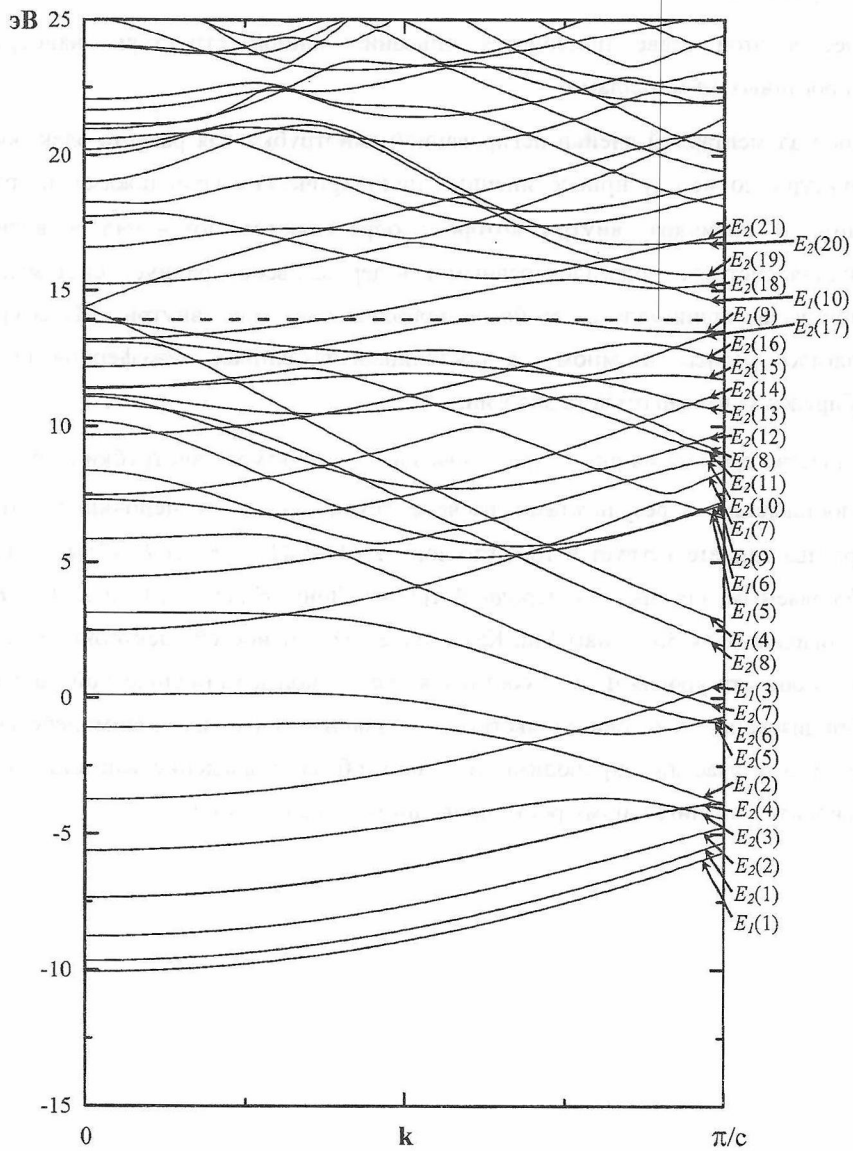


Рис. 8. Зонная структура системы  $[Mn@C_{20}]_{\infty}$

Как видно, например, из сопоставления полных плотностей состояний  $[\text{Sc}@C_{20}]_{\infty}$  и  $[\text{Cu}@C_{20}]_{\infty}$  (рис. 9), электронные состояния, расположенные на расстоянии до 10 эВ относительно дна валентной зоны, от природы металла не зависят: они соответствуют практически невозмущенным  $2s$ -состояниям углерода. Сравнительно слабое влияние оказывает металл на глубокие  $p_{\sigma}(\text{C})$ -состояния углерода, а наиболее чувствительна к природе металла область, непосредственно прилегающая к уровню Ферми, где осуществляется смешение  $p_{\pi}(\text{C})$ -состояний углерода с  $4s$ - и  $3d$ -состояниями металла.

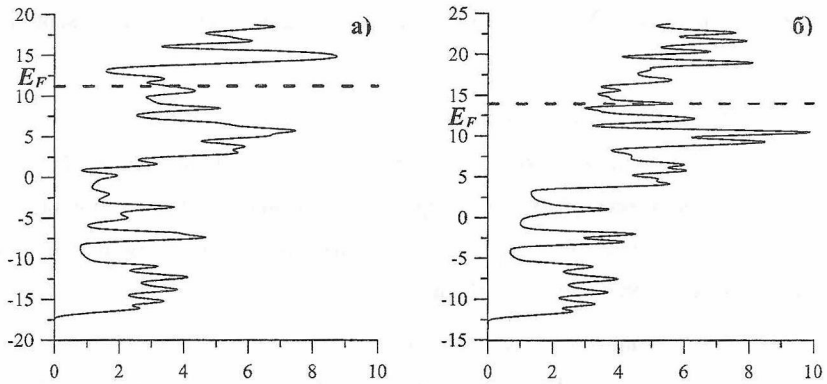


Рис. 9. Полные плотности состояний систем  $[\text{Sc}@C_{20}]_{\infty}$  (а) и  $[\text{Cu}@C_{20}]_{\infty}$  (б) по результатам 1D-ЛПЦВ расчета.

## ВЫВОДЫ

1. Предложен, разработан и программно реализован метод линейных присоединенных цилиндрических волн для неорганических полимеров с приближенно цилиндрической симметрией типа легированных металлами углеродных нанотрубок.
2. С помощью методов линеаризованных присоединенных плоских волн и цилиндрических волн рассчитана зонная структура и плотности электронных состояний нанопроводов состава  $[\text{Cu}@C_{20}]_{\infty}$ , с  $3d$ -переходными и щелочными металлами  $M$ , а также одноатомных металлических цепочек без альтернирования длин связей  $[M]_{\infty}$  и с альтернированием длин связей  $[M_2]_{\infty}$ , карбина и ряда простых органических полимеров.
3. Внедрение переходного металла в углеродную нанотрубку  $[C_{20}]_{\infty}$  с металлическим типом зонной структуры практически не возмущает  $2s$ - и  $2p_{\sigma}$ -зон углеродной нанотрубки, но сопровождается значительной гибридизацией  $2p_{\pi}$ -зон металла, что приводит к значительному возмущению зон, расположенных вблизи уровня Ферми.
4. Металлические цепочки, построенные из атомов металлов середины первого переходного периода (Cr, Mn), характеризуются максимальной прочностью химической связи металл-металл, а внедрение таких атомов в нанотрубку  $[C_{20}]_{\infty}$  должно вызывать наиболее сильное повышение ее электропроводности.



## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:

1. *Кепп О.М., Дьячков П.Н.* Электронное строение некоторых полимеров и легированных металлами углеродных нанотрубок по данным метода 1D-ЛППВ // Химическая физика. 1998. Т.17. №6. С.118-128
2. *Дьячков П.Н., Кепп О.М., Николаев А.В.* Метод линейных присоединенных цилиндрических волн в теории электронной структуры нанопроводов // ДАН. 1999. Т.365. №2. С.215-220
3. *Кепп О.М., Дьячков П.Н.* Зонная структура металлических цепочек по данным метода присоединенных цилиндрических волн // ДАН. 1999. Т.365. №3. С.354-359
4. *D'yachkov P.N., Kapp O.M. Nikolaev A.V.* Linear Augmented Cylindrical Wave Method in the Theory of Electronic Structure of Quantum Nanowires // Macromol. Symp. 1998. V.136. P.17-24
5. *Дьячков П.Н., Кепп О.М., Николаев А.В.* Электронная структура углеродных нанотрубок, легированных щелочными и переходными металлами // Авторефераты тезисов докладов 1-й Международной конференции "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии", СПб., 25-29 июня 1996, С.116
6. *Кепп О.М., D'yachkov P.N.* LAPW Studies of Electronic Structure of Linear Polymers and Fullerenes // Abstracts of "Computer Assistance to Chemical Researches SACR 96. International Symposium", Moscow, November 27-29 1996, P.47
7. *Кепп О.М., Бреславская Н.Н., Дьячков П.Н.* Электронная структура органических и неорганических полимеров по данным неэмпирического метода 1D-ЛППВ // Тезисы докладов 16-й Всероссийской школы-симпозиума молодых ученых по химической кинетике, 2-6 февраля 1998, Клязьма, Россия, С.69

8. Дьячков П.Н., Бреславская Н.Н., Кепп О.М. Квантовая химия соединений на основе фуллерена //Рефераты докладов и сообщений XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, СПб., 25-29 мая 1998, С.291
9. Дьячков П.Н., Кепп О.М. Метод присоединенных цилиндрических волн в теории электронной структуры квантовых нанопроводов // Авторефераты тезисов докладов 2-й Международной конференции “Химия высокоорганизованных веществ и основы нанотехнологии”, СПб., 22-26 июня 1998, С.59
10. D'yachkov P.N., Kepp O.M. Cylindrical Wave Method for Structure of Quantum Nanowires // Abstracts of International School of Solid State Physics. XIV-th International Symposium on Electron-Phonon Dynamics and Jahn-Teller effect, Erice-Italy, July 7-13 1998, P.55
11. Дьячков П.Н., Кепп О.М., Николаев А.В. Метод присоединенных цилиндрических волн в теории нанопроводов // Тезисы докладов 10-й Школы-симпозиума “Современная химическая физика”, Туапсе, Россия, 18-29 сентября 1998. С.36.

*O.M. Kepp*