

**Потенциалы ионизации одностенных углеродных нанотрубок.**

**Петрушенко И.К., к.х.н., доцент. E-mail: [igor.phd@yandex.ru](mailto:igor.phd@yandex.ru),**

**[igor.petrushenko@istu.edu](mailto:igor.petrushenko@istu.edu)**

**Ржечицкий А.Э., вед. инженер. E-mail: [alien308g@gmail.com](mailto:alien308g@gmail.com)**

## **1. Постановка задачи**

Последние два десятилетия были периодом интенсивных исследований одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) как теоретическими, так и экспериментальными методами. Уникальные структурные, механические, электрические, физические и химические свойства были детально изучены. Удивительно, но ионизированные нанотрубки не привлекли особого внимания. Хотя существует множество статей, в которых исследуются различные свойства ОУНТ, однако практически нет работ по изучению их потенциалов ионизации (IP). Руководствуясь этим соображением, мы изучили электронные и структурные свойства ОУНТ методами, основанными на теории функционала плотности (DFT), которая была успешно применена для прогнозирования многих свойств ОУНТ с высокой надежностью и меньшими вычислительными затратами, чем большинство традиционных неэмпирических методов. Основное внимание в работе уделялось структурам ряда ОУНТ конечной длины и их катион-радикалов.

## **2. Детали вычислений.**

Модели  $C_{20n}H_{20}$  были использованы в качестве нейтральных моделей нанотрубок, где  $n = 2 - 10$ . Концы всех изученных моделей были насыщены атомами водорода, чтобы избежать эффекта оборванных связей. Программа Orca 2.8 [19] была использована для выполнения DFT вычислений исследуемых систем. Расчеты проводились с помощью гибридного функционала B3LYP.

Для вычисления адиабатического IP, была определена  $E(\text{ОУНТ}^{+\cdot})$  с оптимизацией геометрии. IP для ОУНТ были определены с использованием следующей процедуры. Полные энергии нейтральных нанотрубок и энергия катион-радикала (ОУНТ  $^{+\cdot}$ ) той же трубки были рассчитаны на уровне теории B3LYP/SVP. Энергия ионизации была затем получена путем вычитания полной энергии нейтральных нанотрубки из энергии ее катион-радикала:

$$IP_a = E(\text{ОУНТ}^{+\cdot}) - E(\text{ОУНТ}).$$

Для того, чтобы получить  $IP_v$  мы рассчитали полную энергию ионного состояния каждой ОУНТ с помощью оптимизированной геометрии нейтральной системы, затем вычитали

полную энергию нейтральной нанотрубки из энергии катион-радикала ОУНТ, полученной в геометрии нейтральной нанотрубки:

$$IP_v = E(OУНТ^+) - E(OУНТ).$$

### 3. Полученные результаты

В таблицу 1 внесена информация по  $IP_a$  и  $IP_v$  нанотрубок.

Таблица 1. Свойства оптимизированных фрагментов (5,5) ОУНТ

ОУНТ	Тип	Длина (ОУНТ), Å	Длина (ОУНТ <sup>+</sup> ), Å	$\Delta L$ , Å	$IP_a$ , eV	$IP_v$ , eV	E(ВЗМО), eV
C <sub>40</sub> H <sub>20</sub>	K	3.656	3.683	0.027	6.13 (5.96) <sup>a</sup> (5.9) <sup>b</sup>	6.24	-5.034
C <sub>60</sub> H <sub>20</sub>	C	6.100	6.117	0.017	5.35 (5.17) <sup>a</sup> (5.6) <sup>b</sup>	5.43	-4.349
C <sub>80</sub> H <sub>20</sub>	iC	8.607	8.593	-0.014	5.43 (5.24) <sup>a</sup> (5.7) <sup>b</sup>	5.48	-4.480
C <sub>100</sub> H <sub>20</sub>	K	11.056	11.073	0.017	5.38 (5.23) <sup>a</sup> (5.2) <sup>b</sup>	5.44	-4.532
C <sub>120</sub> H <sub>20</sub>	C	13.507	13.518	0.011	4.98 (4.81) <sup>a</sup> (5.3) <sup>b</sup>	5.00	-4.159
C <sub>140</sub> H <sub>20</sub>	iC	16.013	15.997	-0.016	5.20 (4.99) <sup>a</sup> (5.2) <sup>b</sup>	5.24	-4.425
C <sub>160</sub> H <sub>20</sub>	K	18.461	18.475	0.014	5.06 (4.82) <sup>a</sup> (4.9) <sup>b</sup>	5.10	-4.350
C <sub>180</sub> H <sub>20</sub>	C	20.970	20.952	-0.018	4.86 (4.65) <sup>a</sup>	4.89	-4.181
C <sub>200</sub> H <sub>20</sub>	iC	23.418	23.400	-0.018	5.07 (4.91) <sup>a</sup>	5.09	-4.423

Т.к. оптимизированная геометрия ОУНТ<sup>•+</sup>, естественно, обладает меньшей энергией, чем нерелаксированная геометрия, соответствующая нейтральной ОУНТ,  $IP_v > IP_a$  для всех исследованных ОУНТ. Хотя разница между  $IP_v$  и  $IP_a$  и кажется умеренной, а в случае более длинных трубок она стремится к нулю, все-таки должны разделить эти два определения  $IP$ . Однако, при изучении нанотрубок бесконечной длины, мы, весьма вероятно, может использовать любое определение для  $IP$ .

Теперь сравним общие тенденции в изменении  $IP_v$  и  $IP_a$  с приведенными в работах [1, 2]. Сделанные наблюдения показывают, что как  $IP_v$ , так и  $IP_a$  проявляют колебания при увеличении длины нанотрубки. Колебательное поведение обоих типов  $IP$  полностью совпадает с результатами Чжоу с соавт. [1], но Результаты для длинных трубок Вуопосге

в соавт. [2], как ни странно, показывают противоположное поведение, их значения  $IP$  находятся в противофазе с нашими. Общее сходство - снижение значений  $IP$  для более длинных нанотрубок (Табл.2).

Таблица 2. Литературные значения  $IP_a$  and  $IP_v$  в зависимости от длины нанотрубок

ОУНТ	$IP_a, IP_v, \text{эВ}$ [1]	$IP, \text{эВ}$ [2]	$IP, \text{эВ}$ [3]
$C_{40}H_{20}$	5.96, 6.07	5.9	7.80
$C_{60}H_{20}$	5.17, 5.27	5.6	7.10
$C_{80}H_{20}$	5.24, 5.28	5.7	7.25
$C_{100}H_{20}$	5.23, 5.25	5.2	7.25
$C_{120}H_{20}$	4.81, 4.83	5.3	6.85
$C_{140}H_{20}$	4.99, 5.00	5.2	7.10
$C_{160}H_{20}$	4.82, 4.90	4.9	7.10
$C_{180}H_{20}$	4.65, 4.68	-	6.75
$C_{200}H_{20}$	-, 4.91	-	7.00

На Рис.1. в качестве примера изображена оптимизированная структура  $C_{80}H_{20}$  ОУНТ. «Осевая» и «внеосевая» связи обозначены как  $b1$  и  $b2$  соответственно.

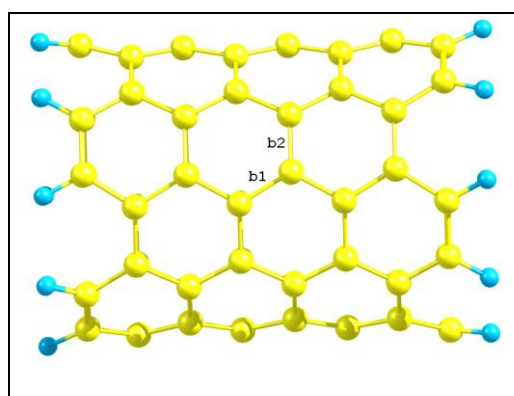


Рис.1. Оптимизированная структура  $C_{80}H_{20}$  ОУНТ. Длины осевой и внеосевой С-С связи соответственно обозначены  $b1$  и  $b2$ .

Установлено, что при увеличении длины трубок происходит чередование длин  $b_1$  и  $b_2$  связей. Такое чередование представлено на Рис.2.

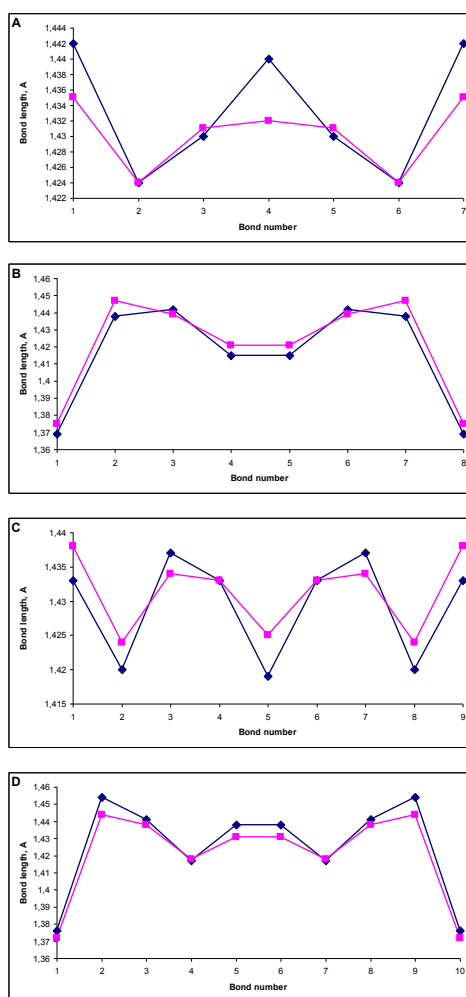


Рис. 2. Изменение длины связи в зависимости от номера связи.

- A)  $\blacklozenge$  –  $b_1$  of  $C_{80}H_{20}$ ,  $\blacksquare$  –  $b_1$  of  $C_{80}H_{20}^{*+}$ ;  
 B)  $\blacklozenge$  –  $b_2$  of  $C_{80}H_{20}$ ,  $\blacksquare$  –  $b_2$  of  $C_{80}H_{20}^{*+}$ ;  
 C)  $\blacklozenge$  –  $b_1$  of  $C_{100}H_{20}$ ,  $\blacksquare$  –  $b_1$  of  $C_{100}H_{20}^{*+}$ ;  
 D)  $\blacklozenge$  –  $b_2$  of  $C_{100}H_{20}$ ,  $\blacksquare$  –  $b_2$  of  $C_{100}H_{20}^{*+}$ .

Ссылки:

- [1] Z. Zhou, M. Steigerwald, M. Hybertsen, L. Brus, and R.A. Friesner, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 3607.  
 [2] F. Buonocore, F. Trani, D. Ninno, A. Di Matteo, G. Cantele, and G. Iadonisi, *Nanotechnology* 19 (2008) 025711.  
 [3] Y. Matsuo, K. Tahara, and E. Nakamura, *Org. Lett.* 5 (2003) 3181.

Эффект от использования кластера в достижении целей работы:

Использование вычислительного кластера НГУ позволило значительно ускорить получение результатов. Несмотря на то, что нам удалось распараллелить программу Orca

лишь на 12 процессоров, это дало большой прирост скорости вычислений. Мы выражаем благодарность нашим коллегам за предоставленное компьютерное время. В статьях в разделе «Благодарности» мы выразили нашу признательность.

Результаты работы опубликованы в журнале Physica E издательства Elsevier:

- 1) Igor K. Petrushenko, Nikolay A. Ivanov. Ionization potentials and structural properties of finite-length single-walled carbon nanotubes: DFT study // Physica E (2013), Vol. 54, Pages 262–266.
- 2) А также готовится к выходу статья в журнале Modern Physics Letters B:

Igor K. Petrushenko, Nikolay A. Ivanov

**Structural and electronic properties of finite-length single-walled carbon and silicon carbide nanotubes: dft study**

DOI: 10.1142/S0217984913502102