

УДК 544.182.5

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ОЦЕНКИ ЭЛЕКТРОННЫХ И ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ИНДЕКСОВ АХИРАЛЬНЫХ НАНОТРУБОК

© 2006 А. В. Лузанов

Представлены расчеты ряда структурных и электронных индексов в топологическом подходе в применении к углеродным нанотрубкам типа *armchair* и *zigzag*. Показано, что топологические индексы, отражающие кривизну электронных траекторий, хорошо дискриминируют трубки различного строения и размеров. Для рассматриваемых двух типов нанотрубок обнаружено необычно большое различие весов ковалентных структур Кекуле, причем наибольшей ковалентностью отличаются трубки типа *armchair*. Ряд грубых оценок дисперсионной энергии и матричных элементов орбитального взаимодействия в двухслойных трубках свидетельствуют о межмолекулярных эффектах, значительно превосходящих аналогичные величины для типичных молекулярных комплексов.

1. Введение. 15 лет назад были получены первые углеродные нанотрубки [1] и с тех пор не прекращается поток работ, посвященный их всестороннему изучению (см., например, обзор [2]). Мы не приводим подробную библиографию, поскольку ее нетрудно найти на соответствующих сайтах [3,4]. Отметим лишь, что в этой области структурно-химическая проблематика дает богатую почву для исследователей, ориентированных на методы математической химии [5-8]. Цель данной заметки - дать для ахиральных нанотрубок конечной длины простые оценки ряда структурных и электронных индексов, основываясь прежде всего на электронно-топологическом подходе, предложенном в [9] и трактуемом как своего рода электронно-кинематическая модель молекулы в целом.

2. Модельная геометрия. Хотя в литературе существуют различные способы задания геометрии углеродных трубок [10-12], детали результатов геометрического построения обычно не публикуются (см. однако [13]) и сами результаты могут слегка отличаться. Здесь мы представим координаты атомов ахиральной нанотрубки для аналитически заданной геометрии, отвечающей определенному квазиконформному преобразованию единичного графитового листа.

Для определенности рассматриваем случай так называемых *armchair* трубок, или трубок (n, n) , которые можно генерировать вращением и трансляцией углеродного каркаса этилена с заданной длиной С-С связи L_0 . В результате преобразования элементарной ячейки генерируется два радиуса-вектора, зависящих от двух дискретных параметров t и u . Они вполне определяют *armchair* трубку:

$$\mathbf{R}_1[t, u] = \begin{pmatrix} R_0 \cos[(2t+u)\phi_0] \\ R_0 \sin[(2t+u)\phi_0] \\ \frac{\sqrt{3} L_0 u}{2} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R}_2[t, u] = \begin{pmatrix} R_0 \cos[(2t+u + \frac{4}{3})\phi_0] \\ R_0 \sin[(2t+u + \frac{4}{3})\phi_0] \\ \frac{\sqrt{3} L_0 u}{2} \end{pmatrix},$$

где $R_0 = \frac{L_0}{2 \sin[\phi_0/3]}$, $\phi_0 = \frac{\pi}{n}$ и $0 \leq t \leq n-1$, $0 \leq u \leq M-1$. Фиксируя целое число n , получаем *armchair* трубку (n, n) . Длина трубки L_{tube} задается целым числом M , а именно,

$$L_{tube} = \frac{\sqrt{3} L_0 (M-1)}{2}. \text{ Для всех реально исследуемых трубок данные координаты дают ничтожные отклонение (в долях процента) от соответствующих результатов конформного изгибания графитового листа.}$$

Аналогичным образом строится *zigzag* трубка $(n,0)$, для которой элементарной ячейкой может служить углеродный каркас цис-бутадиена. Тогда радиусы вращения вычисляются по формулам $R_0^{[1]} = \frac{\sqrt{3} L_0}{2 \sin[\phi_0]}$, $R_0^{[2]} = \frac{\sqrt{3} L_0}{2} \text{ctg}[\phi_0]$, и

$$\mathbf{R}_1[t, u] = \begin{pmatrix} R_0^{[1]} \cos[(2t-2)\phi_0] \\ R_0^{[1]} \sin[(2t-2)\phi_0] \\ 3L_0 u \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R}_2[t, u] = \begin{pmatrix} R_0^{[2]} \cos[(2t-3)\phi_0] \\ R_0^{[2]} \sin[(2t-3)\phi_0] \\ L_0(3u-1/2) \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{R}_3[t, u] = \begin{pmatrix} R_0^{[2]} \cos[(2t-3)\phi_0] \\ R_0^{[2]} \sin[(2t-3)\phi_0] \\ L_0(3u-3/2) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R}_4[t, u] = \begin{pmatrix} R_0^{[1]} \cos[(2t-2)\phi_0] \\ R_0^{[1]} \sin[(2t-2)\phi_0] \\ L_0(3u-2) \end{pmatrix}.$$

При таком построении трубки $(n,0)$ сохраняется равенство всех длин связей. Однако локальную эквивалентность всех, кроме граничных, атомов дает выбор $R_0^{[2]} = R_0^{[1]}$. Именно ему мы следовали в прежних расчетах энергетики *zigzag* трубок [14], этот же выбор использован и в данной работе.

Для *zigzag* трубки возможно также более компактное представление координатной геометрии, подобное тому, что дано выше для *armchair* трубки:

$$\mathbf{R}_1[t, u] = \begin{pmatrix} R_0 \cos[(2t+u)\phi_0] \\ R_0 \sin[(2t+u)\phi_0] \\ \frac{3L_0 u}{2} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R}_2[t, u] = \begin{pmatrix} R_0 \cos[(2t+u+1)\phi_0] \\ R_0 \sin[(2t+u+1)\phi_0] \\ \frac{L_0(3u+1)}{2} \end{pmatrix},$$

где $R_0 = \frac{\sqrt{3} L_0}{4 \sin[\phi_0/2]}$. Оно приводит к несколько лучшей геометрии, практически не отличающейся от той, что дают существующие коды [15]. Во всех расчетах длина С-С связи бралась такой же, как в графите, т.е. $L_0 = 1.418 \text{ \AA}$. Отметим, что сайты [15] предоставляют не только *input*-файлы координатной геометрии для трубок любого состава и типа, но и красивые визуализации таких структур (см., например, [15]). Для наших целей, однако, удобно иметь, независимый код порождения атомных координат.

3. Электронно-топологические индексы трубок. В согласии с [9] введем специальные дифференциально-геометрические индексы электронной длины ("кривизна нулевого порядка") и электронных кривизн первого и второго порядка. С каждой из этих кривизн свяжем эффективные электронные длины ${}^i l$ ($0 \leq i \leq 2$), задаваемые производными по времени от электронного радиуса-вектора. В рассматриваемом подходе в качестве соответствующего квантовомеханического оператора выступает оператор импульса \mathbf{P} . Явное определение индексов электронной длины таково

$${}^0 l = \langle |\mathbf{P}| \rangle, \quad {}^1 l = \langle |\mathbf{P} \wedge \dot{\mathbf{P}}|^{1/2} \rangle, \quad {}^2 l = \langle |(\mathbf{P} \wedge \dot{\mathbf{P}}) \cdot \ddot{\mathbf{P}}|^{1/3} \rangle, \quad (1)$$

где точка - производная по времени, а $\langle \rangle$ означает усреднение по электронному состоянию молекулы. При этом знак модуля интерпретируется в операторном смысле. На практике все приведенные формулы преобразуются к выражениям, содержащим только эрмитовы или коэрмитовы матрицы (более детально см. в [9]).

В топологическом приближении матрица импульса (ее мнимая часть) легко находится из матрицы смежности, B , молекулярного графа и координат атомов $\{\mathbf{r}_\mu\}$: $\mathbf{P}_{\mu\nu} = B_{\mu\nu}(\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu)$.

Усреднение в (1) осуществляется по формуле $\langle A \rangle = \text{Tr } A(I+B)$.

Результаты вычислений длин ${}^i l$ представлены в Табл 1. В таблице дана также простая геометрическая величина - локальный объем V_{loc} , вычисляемый из смешанного произведения любой тройки связевых векторов \mathbf{p}_i , исходящих из углеродного атома с координационным числом 3:

$$V_{loc} = |(\mathbf{p}_1 \wedge \mathbf{p}_2) \cdot \mathbf{p}_3|. \quad (2)$$

Кроме того, приводится достаточно чувствительный топологический индекс

$$N_{kekule} = (\det[B])^{1/2}, \quad (3)$$

определяющий число структур Кекуле для альтернантных углеводородов, не содержащих циклов длины $4m$ [16]).

Таблица 1. Электронно-топологические индексы (1), отнесенные к одному атому, локальный объем (2) и кекулевский индекс (3) для нанотрубок одинакового состава C_{2040} .

| System | ${}^0 l$ | ${}^1 l$ | ${}^2 l$ | V_{loc} | N_{kekule} |
|---------|----------|----------|----------|-----------|--------------|
| (5,0) | 2.46 | 2.39 | 1.63 | 0.463 | $2^{204.0}$ |
| (5,5) | 2.38 | 1.76 | 1.37 | 0.256 | $2^{457.3}$ |
| (10,0) | 2.39 | 1.64 | 1.76 | 0.226 | - |
| (10,10) | 2.37 | 1.36 | 1.20 | 0.129 | $2^{466.3}$ |
| (17,0) | 2.38 | 1.212 | 1.22 | 0.132 | 2^{60} |
| (17,17) | 2.36 | 1.010 | 1.05 | 0.076 | $2^{465.6}$ |

Из таблицы видно, что наименее выразителен индекс средней электронной длины ${}^0 l$ - он практически не изменяется и соответствует линейному удалению электрона от атома в среднем не более, чем на 2 ближайшие углеродные связи. Собственно пространственные смещения отражают индексы ${}^1 l$, ${}^2 l$, как меры искривленности траекторий - двумерной искривленности в первом случае и трехмерной во втором. Естественно то, что эти индексы существенно меньше, чем ${}^0 l$; они также непосредственно согласуются с геометрической кривизной трубки,

характеризуемой ненулевым значением локального объема V_{loc} .

Особый интерес представляет кекулевский индекс N_{kekule} , косвенно передающий различия в степени ковалентности сопряженных молекул. Как видно из таблицы, этот индекс резко отличается - на сотни порядков! - для изоатомных *armchair* и *zigzag* трубок.

Частично это можно понять, вспомнив, что предшественниками *armchair* трубок являются пара-полифенилы, а *zigzag* трубок- полиацены. Для полифенилов N_{kekule} с ростом числа атомов, m , растет экспоненциально по формуле $N_{kekule} = 2^{m/6}$, а для полиаценов линейно: $N_{kekule} = (m + 2)/4$. С этой точки зрения *armchair* трубки должны быть явно более устойчивы, чем *zigzag* трубки.

4. Дисперсионное взаимодействие для двухслойных трубок. Стабильность нанотрубок – как термодинамическая, так и структурная – далеко не простые задачи теории и эксперимента. Например, давно обнаружена структурная нежесткость углеродных трубок [17,18], о которой исследователи иногда забывают. Совсем слабо изучена энергетическая стабильность важного класса таких систем - многослойных трубок.

Ниже мы оценим, как наиболее важную, дисперсионную составляющую (E_{disp}) энергии взаимодействия для двухслойной нанотрубки, состоящей из двух коаксиально расположенных трубок (построенных по типу телескопической антенны). Если наименьшее межмолекулярное расстояние для взаимодействующих атомных пар близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов, то обменное отталкивание дает малый вклад в энергию образования комплекса, так что E_{disp} - основная величина. Это справедливо и в нашем случае для рассматриваемой ниже двухслойной трубки состава $\{(10,10), (5,5)\}$, где наименьшее расстояние между атомами разных трубок практически такое же, как межслоевое расстояние в графите.

Воспользуемся топологическим приближением, развитым в [14] для полуколичественной оценки E_{disp} в фуллеренах и нанотрубках. Используются те же параметры, что и в [14], подогнанные под энергетику образования димера $(C_{60})_2$. Заметим однако, что принятый выбор параметров не вполне строг, так как *armchair* трубки часто относят к металлическим системам, так

что параметр средней энергии возбуждения (см. [14]) нуждается в перекалибровке. Но здесь мы не будем отходить от прежней схемы и приведем наши предварительные результаты для случая взаимодействия трубки (5,5), вложенной в трубку (10,10). Длина каждой из трубок взята такой же, как и в проведенном выше расчете (10,10), так что неразложенная дисперсионная энергия, т.е. более точная величина, чем обычная лондоновская энергия, оценивалась для всех 1020 атомов внутренней трубки (5,5), взаимодействующих с 2040 атомами внешней трубки (10,10). При наилучшей ориентации трубок получено значение $E_{\text{disp}}(\text{min}) = -109.2 \text{ eV}$, что стоит сопоставить с меньшей на порядок величиной $E_{\text{disp}} = -14.1 \text{ eV}$, найденной в той же схеме для обычного (некоаксиального) расположения подсистем при фиксированном наименьшем расстоянии 3.5 \AA между поверхностями двух трубок. Не удивительно, что образование двухслойной структуры оказывается энергетически выгодным - число ван-дер-вальсовых контактов при "внешнем" расположении трубок резко падает. Обратим внимание на то, что вращение трубки (5,5) внутри трубки (10,10) носит практически безбарьерный характер (Рис.1).

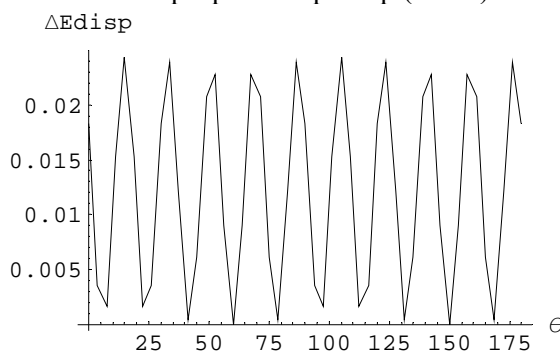


Рис. 1. Угловая зависимость относительной дисперсионной энергии взаимодействия $\Delta E_{\text{disp}} = E_{\text{disp}} - E_{\text{disp}}(\text{min})$ (в eV) для двухслойной нанотрубки состава $\{(10,10), (5,5)\}$. Угол вращения θ относительно общей цилиндрической оси трубок выражен в градусах.

5. Перенос электрона между трубками. Изучение скорости переноса электронов между трубками, как «внешнесферного», так и «внутрисферного» - задача важная не только для физики наносистем, но и технологии, ищущей новые электронные устройства. В частности, релаксационная динамика электронов и дырок занимает принципиальное место в изучении новых материалов, и в этом направлении недавно получены первые интересные результаты [19], основанные на теории функционала плотности, зависящей от времени. В тоже время для некоторых задач теории переноса электрона простые хюккелевские (по сути топологические) оценки быстро приводят к качественным оценкам, одна из которых дается ниже. Ограничимся вычислением только кулоновского интеграла $J_{o \rightarrow *}$ переноса электрона от НОМО, относящейся к одной трубке, к ЛУМО другой. В силу альтернативности, т.е. бихроматичности графа каждой из подсистем, обратный перенос описывается тем же значением $J_{o \rightarrow *}$. Расчет, основанный на стандартных соотношениях π -электронной теории (приближение нулевого дифференциального перекрытия [20]), дает для переноса между подсистемами в двухслойной нанотрубке (см. выше) $J_{o \rightarrow *}^{\text{intra}} = 0.61 \text{ eV}$, тогда как для внешнесферного переноса $J_{o \rightarrow *}^{\text{inter}} = 0.46 \text{ eV}$. Как видно, в этом случае, когда вычисляется молекулярный интеграл (интенсивная величина), нет принципиальной разницы в поведении двухслойных и однослойных трубок.

6. Заключение. В работе представлены просто вычисляемые топологические индексы и родственные электронные характеристики, дающие полезную характеристику наноструктур. Элементарным является и написание программного кода вычислений индексов.

Конкретные расчеты нанотрубок реальных диаметров демонстрируют возможности электронно-топологических индексов [9] различать характер нанотрубки. Оказалось также, что топологический инвариант молекулярного графа N_{kekule} является чрезвычайно чувствительной электронной характеристикой, четко фиксирующей существенно более ковалентный характер *armchair* трубок. Наконец, топологическая модель может быть сформулирована и для тонких

энергетических эффектов [14], и в данной работе полезность этой модели продемонстрирована для не столь уж тривиальной задачи вычисления дисперсионной энергии в двухслойной нанотрубке, т. е. там, где лондоновское приближение неправомерно. Кроме того, теория переноса электрона в топологическом подходе типа метода Хюккеля вносит свой мотив в физику углеродных наносистем. В любом случае можно ожидать, что неизбежная грубость топологических моделей окупается доступностью этой техники для наноструктур практически неограниченных размеров, трагуемых при этом качественно адекватным образом.

Автор весьма признателен М. М. Местечкину и О. В. Пржезде за содержательные дискуссии по теме работы.

Литература

1. Iijima, S. Nature. 1991. V. 354. P. 56-58.
2. Carbon Nanotubes Eds. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris Ph.. Berlin: Springer, 2000. 467 p. ;Ajayan P. M., Chem. Rev. 1999. V.99. P. 1787-1799; Елецкий А.М. Усп. физ. наук. 1997. Т. 167. С. 945-972; *ibid.* 2002. Т. 172. С. 401-437.
3. <http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/nanotube.html>; <http://nanotubes.msu.edu>
4. <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanotubes>
5. Соколов В.И. Докл. АН (Россия). 1992. Т. 325. С. 991-993.
6. Terrones. A. L. J. Math. Chem. 1994. V. 15. P. 142- 156; *ibid.*, P. 183- 195.
7. Fowler P.W., Roger K.M. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. V. 94. P. 2509-2514.
8. John P.E., Diudea M. Croat. Chem. Acta. 2004. V. 77. P. 127-132.
9. Luzanov A.V., Babich E J. Mol Struct.(Theochem). 1995. V. 333. P. 279-290; Luzanov A.V., Nerukh D. Functional Materials 2005. V.12. No 1. P. 55–64; J. Math. Chem. 2006. (in press).
10. White C.T., Robertson D.H., Mintmire J.W. Phys. Rev. B 1993. V. 47. P. 5485-5488.
11. Jishi R.A., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Phys. Rev. B 1993. V. 47. P. 16671-16674.
12. Mestechkin M. M. J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 074305-1 - 074305-9; Private communication.
13. Dubay O., Kresse G., Phys. Rev. 2003. V. B67. P. 035401-1 - 035401-13; Siber A. Nanotechnology. 2006. V.17. С. 3598-3606
14. Лузанов А.В. Ж. Структ. Химии. 2002. №.1. С. 3-12.
15. <http://www.jcrystal.com/products/wincnt/>; <http://turin.nss.udel.edu/research/tubegenonline.html>
16. Cvetkovic, Gutman I., Trinajstic N. J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 2700-2706.
17. Ruoff R.S., Tersoff J., Lorents D.C. *et al.* Nature. 1993. V. 364. P. 514-516;
18. Iijima, S., Brabec C., Maiti A., Bernholc J. J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 52089-52092.
19. B. F. Habenicht, Colleen C.F., Prezhdo O.V. Phys. Rev. Lett. 2006. V. PRL 96. P. 187401-1 - 187401-4.
20. Местечкин М.М., Метод матрицы плотности в теории молекул. Киев: Наукова думка, 1977. 352 с.

Поступила в редакцию 5 июня 2006 г.

Kharkov University Bulletin. 2006. №731. Chemical Series. Issue 14(37). A. V. Luzanov. Elementary Estimations of Electronic and Topological Indices for Achiral Nanotubes.

Simplified calculations of structural and electronic indices based on the topological approach are presented for armchair and zigzag carbon nanotubes. It is shown that using topological indices reflecting a curvature of electron movement is suitable for discriminating the tubes of different types and sizes. The remarkably essential is a difference in the covalent nature of zigzag and armchair tubes, the latter being significantly more covalent. Some rough estimations of dispersion energy and matrix elements of orbital interaction for the double-wall nanotubes give an evidence for the very large intermolecular effects essentially superior to those for the usual types of molecular complexes.