

УДК 546.26 : 544.137 : 544.225.22 : 544.182.32

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК: НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2011 А. Н. Корсун, О. Н. Калугин

Впервые выполнен расчет электронной структуры ахиральных углеродных нанотрубок (УНТ) с использованием функционала свободной энергии в рамках плосковолновой псевдопотенциальной теории функционала плотности. Использованный расчетный метод позволяет учесть особенности чистых и функционализированных нанотрубок как сложных объектов для квантово-химического моделирования. Корректность работы метода продемонстрирована на примере двух одностенных УНТ с топологиями кресло (15,15) и зигзаг (26,0). Полученные функции распределения Ферми-Дирака, а также значения электронной энтропии полностью согласуются с характером электронной проводимости исследуемых УНТ.

Ключевые слова: базис плоских волн, дисперсионные поправки, зона Брюллиена, нормосохраняющие псевдопотенциалы, одностенные углеродные нанотрубки, распределение Ферми-Дирака, теория функционала плотности, функционал свободной энергии, электронная энтропия.

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) в последнее десятилетие оказались объектами особо пристального внимания благодаря целому комплексу уникальных механических, электронных и физико-химических свойств [1]. При всем существующем на сегодня множестве работ, посвященных попыткам создания и дальнейшего внедрения современных материалов на основе УНТ, в их описании с позиций квантовой химии остается ряд нерешенных проблем. В первую очередь это касается функционализированных УНТ, которые можно рассматривать как квази-бесконечно длинные углеродные макромолекулы с нарушенной цилиндрической симметрией. В частности, такое нарушение может быть вызвано ковалентным связыванием или межчастичным взаимодействием с молекулами или ионами, находящимися в непосредственной близости к стенкам нанотрубки. Для такого рода объектов оказываются непригодными хорошо устоявшиеся на сегодня методы описания электронной структуры чистых УНТ, например метод линейаризованных присоединенных цилиндрических волн, развитый в работах Дьячкова [2]. Неэмпирические квантово-химические расчеты функционализированных УНТ также нереализуемы как из-за необходимости моделирования достаточно больших кластеров, так и по причине многообразия топологических индексов УНТ.

В качестве доступного расчетного аппарата, способного учитывать энергию электронных корреляций не только в рамках π -электронного приближения, по состоянию на сегодня может быть использована только теория функционала плотности (DFT). Производительность DFT-расчетов может быть дополнительно увеличена, если электроны атомных остовов будут учтены в рамках псевдопотенциальных теорий. Наиболее острой проблемой для DFT по-прежнему остается корректное описание дисперсионных взаимодействий, играющих важную роль в супрамолекулярной химии нанотрубок. Одним из решений такой проблемы является введение корректирующих поправок, полученных на основе неэмпирических расчетов [3].

С точки зрения электронного строения, УНТ подразделяются на полупроводники и проводники. Квантово-химический расчет проводящих УНТ является обособленной задачей, так как требует точного описания "горячих" электронов на высокоэнергетичных орбиталях. Данная задача может быть решена введением распределения Ферми-Дирака в используемый для расчета квантово-химический аппарат.

Отдельно следует рассмотреть проблему учета краевых эффектов при моделировании нанотрубок конечной длины. Очевидно, что в некольцованном атомами водорода фрагменте УНТ по мере продвижения от ее краев к центру π -электронное сопряжение будет значительно изменяться, тогда как для реальных УНТ, обладающих длиной, значительно превышающей их диаметр, подобный эффект не наблюдается. Проблема краевых эффектов может быть лаконично разрешена путем применения вдоль оси нанотрубки одномерных периодических граничных условий, которые математически проще всего реализуются в базисе плоских волн.

Целью настоящей работы является развитие и апробация методики квантово-химических расчетов электронных свойств проводниковых и полупроводниковых УНТ, применимой в равной степени как к чистым, так и к функционализированным нанотрубкам. В качестве обобщенного решения проблем, возникающих при моделировании функционализированных УНТ, в работе предлагается использование плосковолновой псевдопотенциальной DFT с учетом функции распределения Ферми-Дирака и корректирующих дисперсионных поправок.

Теоретические основы метода

Волновые функции в периодической системе могут быть представлены в виде функций Блоха, которые после разложения периодической компоненты $u_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = u_i(\mathbf{r} + \mathbf{L}, \mathbf{k})$ по базису плоских волн принимают вид

$$\phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] u_i(\mathbf{r} + \mathbf{L}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] \sum_{-\mathbf{G}_{\min}}^{+\mathbf{G}_{\max}} c_i(\mathbf{G}, \mathbf{k}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}], \quad (1)$$

где \mathbf{k} – волновой вектор в первой зоне Брюллиена, \mathbf{L} – вектор, соединяющий эквивалентные точки в периодически повторяющихся ячейках, Ω – объем размножаемой суперячейки, \mathbf{G} – вектор обратного пространства. В сравнении с локализованными базисными наборами, получившими широкое распространение в прикладной квантовой химии, базис плоских волн имеет ряд преимуществ, среди которых следует выделить отсутствие суперпозиционной ошибки базисного набора, а также периодичность волновых функций. Именно наличие "естественной" периодичности $\phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \phi_i(\mathbf{r} + \mathbf{L}, \mathbf{k})$ автоматически приводит к применению (квази)периодических граничных условий к объекту в суперячейке, что позволяет устранить проблему краевых эффектов для квазибесконечно длинных УНТ.

При моделировании флюидов представительность зоны Брюллиена принято сужать до одной точки $\mathbf{k}(0;0;0)$ – центра зоны, что устраняет сложности, связанные с интегрированием $\phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ по пространству волновых векторов. Для систем с ближним порядком интегрирование может быть заменено суммированием $\int d\mathbf{k} \rightarrow \sum w_{\mathbf{k}}$ по сетке специальных \mathbf{k} -точек с весами $w_{\mathbf{k}}$ [4]. Тогда электронная плотность Кона-Шема с учетом заселенности f_i орбиталей может быть выражена в виде простого разложения по базису плоских волн

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_i \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} f_i(\mathbf{k}) \langle \phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) | \phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \rangle = \sum_{-\mathbf{2G}_{\min}}^{+\mathbf{2G}_{\max}} n(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}]. \quad (2)$$

Скорость процедуры самосогласования волновых функций может быть существенно увеличена за счет введения новых волновых функций валентных орбиталей, называемых псевдоволновыми, то есть за счет эффективного учета остовных состояний. При искусственном "удалении" электронов атомного остова валентные волновые функции формально приобретают безузловой (сглаженный) вид, что дополнительно позволяет уменьшить количество плоских волн, необходимых для представления $\phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k})$. В отсутствие остова валентные электроны будут находиться в поле нового эффективного потенциала, называемого псевдопотенциалом. Использование приближения псевдопотенциала позволяет существенно увеличить размер моделируемой системы, что особенно актуально для квантово-химических расчетов широких в диаметре УНТ.

В последние десятилетия для аналитического представления псевдоволновой функции и соответствующего потенциала предложен ряд вариантов [5, 6, 7]. В рамках плосковолновой DFT широкое распространение получил метод нормосохраняющих псевдопотенциалов, генерируемых согласно Трулли-Мартинсу (ТМ) [8, 9]. Эффективность метода ТМ состоит в увеличении степени полинома радиальной псевдоволновой функции, предложенной в работе Керкера [10] и описывающей поведение валентных электронов внутри сферы радиусом r_{cl}

$$R_l(r) = r^l \exp \left[c_0 + \sum_{i=1}^{i=6} c_{2i} r^{2i} \right]. \quad (3)$$

Путем решения обратной задачи Кона-Шема может быть получен соответствующий псевдопотенциал. За пределами r_{cl} радиальная псевдоволновая функция и псевдопотенциал идентичны таковым для полнорешения радиального уравнения.

В рамках DFT полная энергия системы взаимодействующих ядер и электронов может быть выражена через собственные значения $\varepsilon_i(\mathbf{k})$ орбиталей Кона-Шема

$$E_{\text{DFT}} = \sum_i \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} f_i(\mathbf{k}) \varepsilon_i(\mathbf{k}) - E_{\text{el-el}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{n-n}} + E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] - \int \frac{\delta E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (4)$$

где $E_{\text{el-el}}[n(\mathbf{r})]$ и $E_{\text{n-n}}$ – энергия межэлектронного и межядерного отталкивания, $E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]$ – обменно-корреляционный функционал.

Большинство известных на сегодня функционалов не учитывают в полной мере энергию межчастичных взаимодействий, прежде всего дисперсионных, что особенно важно для таких π -сопряженных объектов как УНТ. Данная проблема может быть решена путем введения корректирующего термина. Согласно Гримму [11] для градиентно-исправленных функционалов парные межатомные дисперсионные поправки принимают вид

$$E_{\text{disp}} = -s_6 \sum_{m=1}^{N_{\text{at}}-1} \sum_{m=n+1}^{N_{\text{at}}} \frac{C_6^{mn}}{R_{mn}^6} f_{\text{dump}}(R_{mn}), \quad (5)$$

где s_6 – коэффициент, зависящий от выбора обменно-корреляционного функционала, C_6^{mn} – дисперсионный коэффициент пары атомов mn , R_{mn} – межатомное расстояние, $f_{\text{dump}}(R_{mn})$ – разгружающая функция.

Ключевой проблемой для моделирования УНТ с незначительной шириной запрещенной зоны является представление электронной структуры в окрестности уровня Ферми. Введение основ DFT в статистическую теорию Ферми-Дирака привело к возникновению функционала свободной энергии (FEF), связывающего полную энергию системы взаимодействующих ядер и электронов с энтропией электронной подсистемы [12]

$$F_{\text{FEF}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{disp}} - T_{\text{el}} S_{\text{el}}, \quad (6)$$

где T_{el} – электронная температура. В рамках формализма FEF величина свободной энергии не спин-поляризованной системы выражается через собственные значения $\varepsilon_i(\mathbf{k})$ Кона-Шема следующим образом (с учетом дисперсионных поправок)

$$F_{\text{FEF}} = -2k_{\text{B}} T_{\text{el}} \sum_i \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \ln \left(1 + \exp \left[-\frac{\varepsilon_i(\mathbf{k}) - \mu_{\text{el}}}{k_{\text{B}} T_{\text{el}}} \right] \right) + \mu_{\text{el}} N_{\text{el}} - E_{\text{el-el}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{n-n}} + E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] - \int \frac{\delta E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{disp}}, \quad (7)$$

где μ_{el} и N_{el} – химический потенциал и общее число электронов соответственно.

Таким образом, подход FEF в рамках плосковолновой псевдопотенциальной DFT, кратко изложенный в данном разделе, позволяет полностью учесть ряд особенностей чистых и функционализированных нанотрубок как сложных объектов для квантового молекулярного моделирования. Необходимо подчеркнуть, что данный подход не использовался ранее в качестве обобщенного метода для моделирования электронных свойств проводниковых и полупроводниковых УНТ. Отметим также, что полученные с использованием предложенного метода результаты квантово-химических расчетов могут несколько различаться из-за вариаций в решении ключевых методических вопросов, таких как вид обменно-корреляционного функционала и псевдопотенциала, размер базиса плоских волн, а также представительность зоны Брюллиена.

Методика квантово-химических расчетов

Для исследования были выбраны ахиральные одностенные УНТ кресло (15,15) и зигзаг (26,0), имеющие близкое значение диаметра (2034.2 нм и 2036.9 нм, соответственно), но обладающие различным типом проводимости (проводник и полупроводник, соответственно). Диа-

метр исследуемых объектов был подобран на основании рекомендаций по использованию УНТ в современных накопителях электрической энергии – суперконденсаторах [13].

Используя значение длины связи углерод-углерод 142.10 пм, были сгенерированы координаты атомов в составе моделируемых трубок [14]: кресло (15,15) – 6 колец по 30 атомов; зигзаг (26,0) – 8 колец по 26 атомов. На рис. 1 представлены геометрии сгенерированных фрагментов. Квантово-химические расчеты были выполнены в квадратно-призматических суперячейках, протяженность которых вдоль оси УНТ задавалась исходя из требования обеспечения одномерной непрерывности после применения периодических граничных условий: 738.37326 пм для трубки кресло (15,15); 852.60000 пм для трубки зигзаг (26,0). В перпендикулярных осям УНТ направлениях, длины ребер двух суперячеек были завышены до значения 3000 пм, что гарантировало равноудаленность на расстояние порядка 1000 пм и малую энергию взаимодействия между параллельно ориентированными нанотрубками.

Квантово-химические расчеты электронной структуры нанотрубок были выполнены с помощью программного пакета CPMD [15]. Для представления обменно-корреляционных взаимодействий был использован градиентно-исправленный функционал B-LYP [16, 17], корректность работы которого при моделировании углеродных наноматериалов уже была показана ранее [18, 19, 20, 21]. В расчеты были включены дисперсионные поправки согласно Гримму [11]. Остовные электроны атомов углерода были учтены с помощью нормосохраняющих псевдопотенциалов TM [8]. Радиус остова составлял 1.00 а.е. по всем валентным орбиталям. Нелокальные компоненты псевдопотенциалов представлялись согласно схеме Клейнмана-Биландера [22], в качестве локальных использовались псевдопотенциалы орбиталей р-типа. Конфигурация специальных точек в зоне Брюллиена задавалась с помощью сетки Монхорста-Пака $q_1 \times q_2 \times q_3$ [23]. Размер плосковолнового базиса ограничивался пороговым значением кинетической энергии плоских волн E_{cutoff} (в каждой специальной точке). Для построения распределения Ферми-Дирака вместе с заполненными (формально) орбиталями в расчет были включены дополнительные состояния: 14 для трубки кресло (15,15); 12 для трубки зигзаг (26,0). Значение электронной температуры составляло 1000 К. Оптимизация волновых функций осуществлялась путем диагонализации матрицы Кона-Шема по методу Ланцоша.

Тестирование метода

Для определения эффективного размера базиса плоских волн, а также оптимальной сетки Монхорста-Пака были выполнены две серии квантово-химических расчетов с различной величиной базиса и конфигурацией специальных точек. Влияние параметра E_{cutoff} было проанализировано в пределах от 60 Ry¹ до 100 Ry с шагом 10 Ry. На рис. 2 представлены зависимости значений функционала свободной энергии и его энтропийной составляющей в расчете на один атом от данного параметра. Как видно из графиков, величина свободной энергии стремительно падает с ростом базиса плоских волн вплоть до 90 Ry. С другой стороны, электронная энтропия убывает незначительно, а после 80 Ry не изменяется. Необходимо отметить, что удельные значения функционала свободной энергии для топологий кресло (15,15) и зигзаг (26,0) с высокой точностью совпадают во всем диапазоне E_{cutoff} , что указывает на энергетическую эквивалентность исследуемых УНТ. На основании анализа вышеуказанных зависимостей для реализации второй серии тестовых расчетов был использован параметр $E_{\text{cutoff}} = 80$ Ry, а для дальнейшего выполнения продуктивных квантово-химических расчетов его величина была увеличена до 90 Ry.

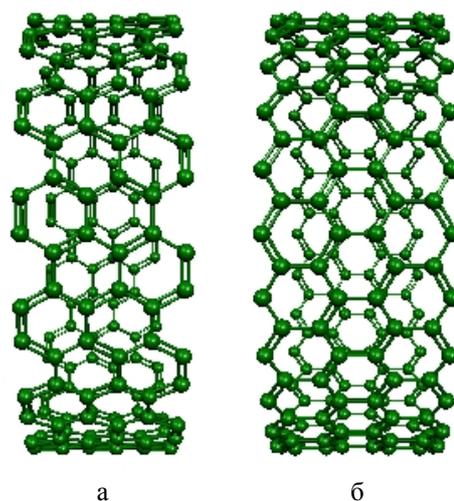


Рис. 1. Фрагменты моделируемых УНТ: а – кресло (15,15); б – зигзаг (26,0).

¹ Единица измерения энергии 1 Ry (Ридберг) соответствует 0.5 а.е. (Хартри).

Поиск оптимальной конфигурации точек в первой зоне Брюллиена осуществлялся путем расширения сетки Монхорста-Пака в двух различных направлениях относительно оси УНТ: коллинеарном – q_1 и перпендикулярном – $q_{2,3}$. На рис. 3 представлены зависимости значений функционала свободной энергии и его энтропийной составляющей в расчете на один атом от используемой сетки $q_1 \times q_2 \times q_3$. Как видно из графиков, характер зависимостей существенно различается при варьировании $q_{2,3}$ и q_1 . Анализируемые энергетические характеристики не зависят от расширения сетки в перпендикулярном направлении, что позволило зафиксировать $q_{2,3} = 1$ для будущих расчетов. С другой стороны, параметр сетки q_1 существенно снижает или повышает электронную энтропию, принимая нечетные или четные значения соответственно. Данный факт объясняется включением в расчет исключительно при нечетных q_1 центра зоны Брюллиена или эквивалентных ему специальных точек, в которых ширина запрещенной зоны сходится к минимуму. На основании полученных результатов, для дальнейших расчетов была выбрана наименьшая из отличных от примитивной "нечетная" сетка $3 \times 1 \times 1$.

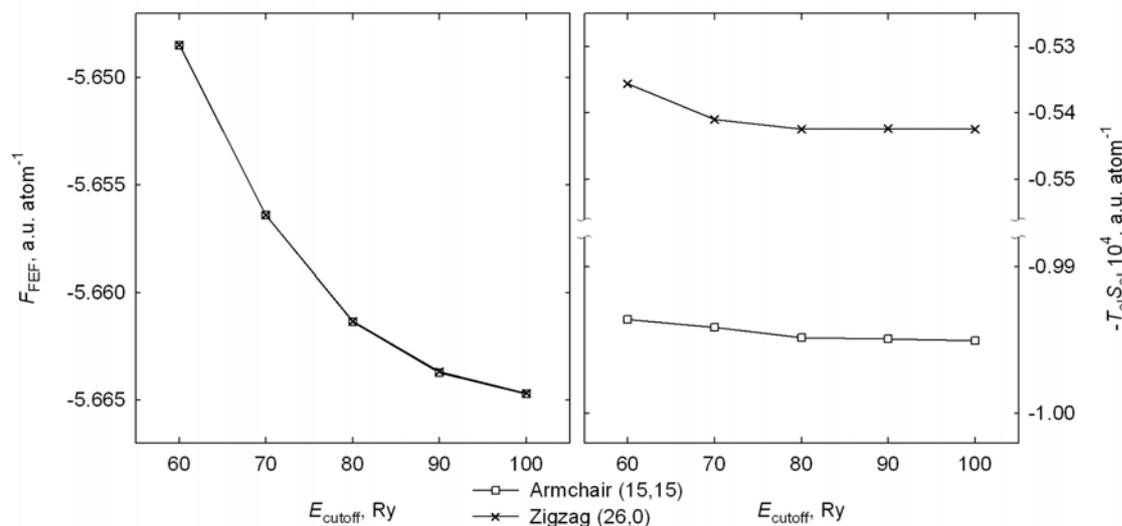


Рис. 2. Зависимости удельных значений функционала свободной энергии (F_{FEF}) и его энтропийного вклада ($-T_{\text{el}} S_{\text{el}}$) от параметра размера плосковолнового базиса (E_{cutoff}).

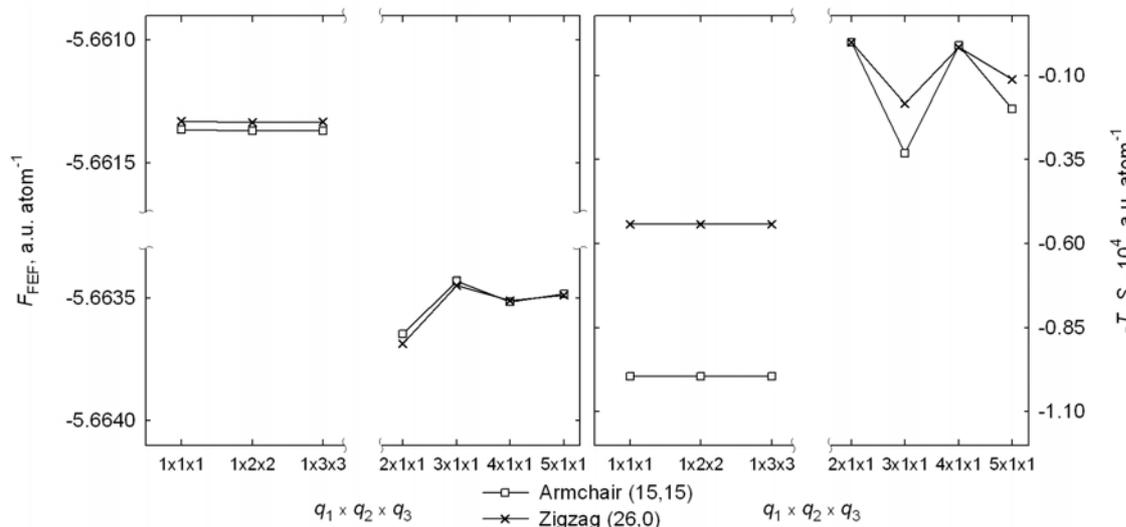


Рис. 3. Зависимости удельных значений функционала свободной энергии (F_{FEF}) и его энтропийного вклада ($-T_{\text{el}} S_{\text{el}}$) от конфигурации сетки Монхорста-Пака ($q_1 \times q_2 \times q_3$).

Таким образом, для выполнения продуктивных квантово-химических расчетов была использована плосковолновая псевдопотенциальная DFT на уровне B-LYP&TM+vdW/90 Ry в сетке специальных точек $3 \times 1 \times 1$ с электронной температурой 1000 K.

Обсуждение результатов

Особый интерес представляют результаты, полученные для центра зоны Брюллиена, так как данная точка является физическим отражением бесконечно длинной УНТ. На рис. 4 представлены графики зависимости заселенностей молекулярных орбиталей от их энергии в окрестности уровня Ферми для трубок кресло (15,15) и зигзаг (26,0). Как видно из рис. 4, в области уровня Ферми трубки кресло (15,15) наблюдается наличие двух близко расположенных уровней, что обуславливает проводящие свойства данной нанотрубки. Из другого графика видно, что для трубки зигзаг (26,0) подобная картина не характерна, однако на распределении проявляются два уровня с промежуточной заселенностью, определяющих полупроводниковые свойства. Качественно верное описание распределения Ферми-Дирака является аргументом в пользу корректности использованного теоретического аппарата.

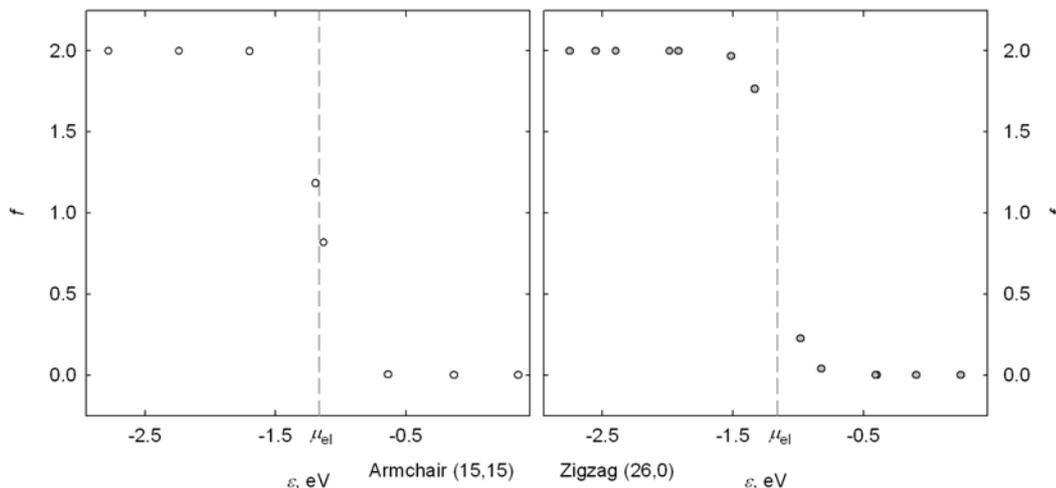


Рис. 4. Зависимости заселенностей (f) молекулярных орбиталей от их энергии (ε) для УНТ кресло (15,15) и зигзаг (26,0) в центре зоны Брюллиена.

На рис. 5 представлены энергетические диаграммы молекулярных орбиталей в центре зоны Брюллиена с указанием кратности вырождения. Как видно из данного рисунка, в окрестности уровня Ферми для трубки кресло (15,15) характерно наличие эквидистантно расположенных квазичетырехкратно вырожденных уровней. Непосредственно на уровне Ферми квазивырождение снимается с образованием двух двукратно вырожденных уровней с шириной запрещенной зоны 0.064 эВ. Энергетическая диаграмма трубки зигзаг (26,0) состоит преимущественно только из двукратно вырожденных термов, расположенных симметрично относительно уровня Ферми в его окрестности, с шириной запрещенной зоны 0.351 эВ.

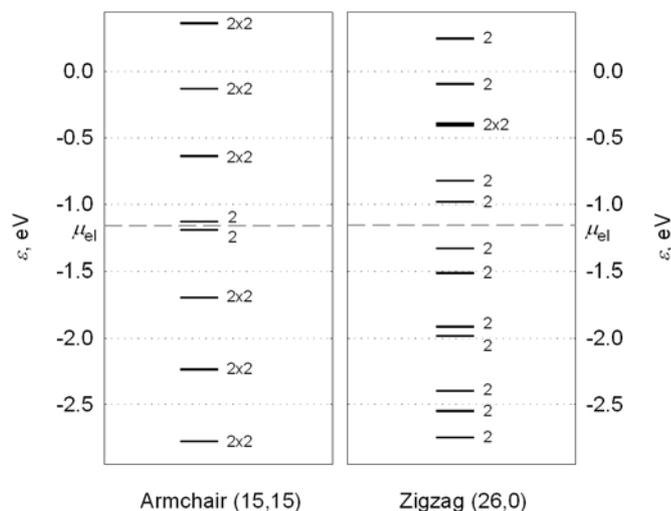


Рис. 5. Энергетические диаграммы (ε) молекулярных орбиталей (с указанием кратности вырождения) для УНТ кресло (15,15) и зигзаг (26,0) в центре зоны Брюллиена.

Численным отражением электронного упорядочения является величина энтропийной составляющей функционала свободной энергии. Для центра зоны Брюллиена его величина в расчете на один атом составила $1.0 \cdot 10^{-4}$ а.е. для трубки кресло (15,15), что практически вдвое превышает значение $5.5 \cdot 10^{-5}$ а.е. для трубки зигзаг (26,0). Рассчитанная величина электронной энтропии количественно отражает качественное различие электронной структуры исследуемых нанотрубок.

Выводы

Впервые было предложено использование функционала свободной энергии в рамках псевдопотенциальной плосковолновой теории функционала плотности для моделирования электронных свойств нанотрубок.

Выполнен расчет электронной структуры УНТ одинакового диаметра с топологиями кресло (15,15) и зигзаг (26,0) на уровне теории B-LYP&TM+vdW/90 Ry. Вычисленные ширины запрещенной зоны составляют 0.06 эВ и 0.35 эВ соответственно, что подтверждает качественно различный характер проводимости данных нанотрубок.

Рассчитанная величина электронной энтропии для трубки кресло (15,15) практически вдвое превышает соответствующее значения для трубки зигзаг (26,0), что количественно отражает существенное различие электронной структуры исследуемых УНТ.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Фонду фундаментальных, прикладных и поисковых научно-исследовательских работ ХНУ имени В. Н. Каразина за финансовую поддержку данной работы (номер государственной регистрации 0111U006845).

Литература

1. Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications. S. Yellampalli (Ed.), InTech, 2011, 514 p. ISBN 978-953-307-497-9.
[<http://www.intechopen.com/books/show/title/carbon-nanotubes-synthesis-characterization-applications>]
2. П.Н. Дьячков. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006, 293 с. ISBN 5-94774-341-8.
3. I.-C. Lin, M.D. Coutinho-Neto, C. Felsenheimer, O.A. von Lilienfeld, I. Tavernelli, U. Rothlisberger // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75, Iss. 20. P. 205131.
4. A. Baldereschi // Phys. Rev. B. 1973. Vol. 7. Iss. 12. P. 5212.
5. D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang // Phys. Rev. Lett. 1979. Vol. 43. Iss. 20. P. 1494.
6. D. Vanderbilt // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 41. Iss. 11. P. 7892.
7. S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. Iss. 3. P. 1703.
8. N. Troullier, J.L. Martins // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 43. Iss. 3. P. 1993.
9. N. Troullier, J.L. Martins // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 43. Iss. 11. P. 8861.
10. G.P. Kerker // J. Phys. C: Solid. St. Phys. 1980. Vol. 13. Iss. 9. P. 189.
11. S. Grimme // J. Comp. Chem. 2006. Vol. 27. Iss. 15. P. 1787.
12. A. Alavi, J. Kohanoff, M. Parrinello, D. Frenkel // Phys. Rev. Lett. 1994. Vol. 73. Iss. 19. P. 2599.
13. O.N. Kalugin, V.V. Chaban, O.V. Prezhdo. Microscopic Structure and Dynamics of Molecular Liquids and Electrolyte Solutions Confined by Carbon Nanotubes: Molecular Dynamics Simulations. In: Carbon Nanotubes – Synthesis, Characterization, Applications. S. Yellampalli (Ed.), InTech, 2011, 514 p. ISBN 978-953-307-497-9, Ch. 16, P. 325.
[<http://www.intechopen.com/articles/show/title/microscopic-structure-and-dynamics-of-molecular-liquids-and-electrolyte-solutions-confined-by-carbon>]
14. TubeASP (<http://k.lasphost.com/tubeasp/tubeasp.asp>), R.G.A. Veiga, Universidade Federal de Uberlandia, Brazil, D. Tomanek, MSU, 2007.
15. CPMD V3.13.2, <http://www.cpmid.org>, Copyright IBM Corp 1990-2008, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997-2001.

16. A.D. Becke // Phys. Rev. A. 1988. Vol. 38. Iss. 6. P. 3098.
17. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37. Iss. 2. P. 785.
18. C. Dellago, M.M. Naor, G. Hummer // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 90. Iss. 10. P. 105902.
19. D. Bucher, S. Kuyucak // Chem. Phys. Lett. 2009. Vol. 477. Iss 1-3. P. 207.
20. R. Scipioni, T. Ohno // Chem. Phys. Lett. 2010. Vol. 492. Iss. 4-6. P. 263.
21. R. Scipioni, M. Pumera, M. Boero, Y. Miyahara, T. Ohno // J. Phys. Chem. Lett. 2010. Vol. 1. Iss. 1. P. 122.
22. L. Kleinman, D.M. Bylander // Phys. Rev. Lett. 1982. Vol. 48. Iss. 20. P. 1425.
23. H.J. Monkhorst, J.D. Pack // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13, P. 5188.

References

1. Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications. S. Yellampalli (Ed.), InTech, 2011, 514 p. ISBN 978-953-307-497-9.
[<http://www.intechopen.com/books/show/title/carbon-nanotubes-synthesis-characterization-applications>]
2. P.N. D'yachkov. Uglerodny'e nanotrubki: stroenie, svoystva, primeneniye. M.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2006, 293 c. ISBN 5-94774-341-8. [in Russian]
3. I-C. Lin, M.D. Coutinho-Neto, C. Felsenheimer, O.A. von Lilienfeld, I. Tavernelli, U. Rothlisberger // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75, Iss. 20. P. 205131.
4. A. Baldereschi // Phys. Rev. B. 1973. Vol. 7. Iss. 12. P. 5212.
5. D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang // Phys. Rev. Lett. 1979. Vol. 43. Iss. 20. P. 1494.
6. D. Vanderbilt // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 41. Iss. 11. P. 7892.
7. S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. Iss. 3. P. 1703.
8. N. Troullier, J.L. Martins // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 43. Iss. 3. P. 1993.
9. N. Troullier, J.L. Martins // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 43. Iss. 11. P. 8861.
10. G.P. Kerker // J. Phys. C: Solid. St. Phys. 1980. Vol. 13. Iss. 9. P. 189.
11. S. Grimme // J. Comp. Chem. 2006. Vol. 27. Iss. 15. P. 1787.
12. A. Alavi, J. Kohanoff, M. Parrinello, D. Frenkel // Phys. Rev. Lett. 1994. Vol. 73. Iss. 19. P. 2599.
13. O.N. Kalugin, V.V. Chaban, O.V. Prezhdo. Microscopic Structure and Dynamics of Molecular Liquids and Electrolyte Solutions Confined by Carbon Nanotubes: Molecular Dynamics Simulations. In: Carbon Nanotubes – Synthesis, Characterization, Applications. S. Yellampalli (Ed.), InTech, 2011, 514 p. ISBN 978-953-307-497-9, Ch. 16, P. 325.
[<http://www.intechopen.com/articles/show/title/microscopic-structure-and-dynamics-of-molecular-liquids-and-electrolyte-solutions-confined-by-carbon>]
14. TubeASP (<http://k.lasphost.com/tubeasp/tubeasp.asp>), R.G.A. Veiga, Universidade Federal de Uberlandia, Brazil, D. Tomanek, MSU, 2007.
15. CPMD V3.13.2, <http://www.cpmc.org>, Copyright IBM Corp 1990-2008, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997-2001.
16. A.D. Becke // Phys. Rev. A. 1988. Vol. 38. Iss. 6. P. 3098.
17. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37. Iss. 2. P. 785.
18. C. Dellago, M.M. Naor, G. Hummer // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 90. Iss. 10. P. 105902.
19. D. Bucher, S. Kuyucak // Chem. Phys. Lett. 2009. Vol. 477. Iss 1-3. P. 207.
20. R. Scipioni, T. Ohno // Chem. Phys. Lett. 2010. Vol. 492. Iss. 4-6. P. 263.
21. R. Scipioni, M. Pumera, M. Boero, Y. Miyahara, T. Ohno // J. Phys. Chem. Lett. 2010. Vol. 1. Iss. 1. P. 122.
22. L. Kleinman, D.M. Bylander // Phys. Rev. Lett. 1982. Vol. 48. Iss. 20. P. 1425.
23. H.J. Monkhorst, J.D. Pack // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13, P. 5188.

Поступила в редакцию 26 июня 2011 г.

О. М. Корсун, О. М. Калугін. Електронні властивості вуглецевих нанотрубок: нові результати теорії функціоналу густини.

Вперше виконано розрахунок електронної структури ахіральних вуглецевих нанотрубок (ВНТ) із використанням функціоналу вільної енергії в рамках плоскохвильової псевдопотенціальної теорії функціоналу густини. Використаний розрахунковий метод дозволяє врахувати особливості чистих і функціоналізованих нанотрубок як складних об'єктів для квантово-хімічного моделювання. Коректність роботи методу продемонстрована на прикладі двох одностінних ВНТ з топологіями крісло (15,15) та зигзаг (26,0). Отримані функції розподілу Фермі-Дірака, а також значення електронної ентропії повністю узгоджуються із характером електронної провідності ВНТ, що досліджуються.

Ключові слова: базис плоских хвиль, дисперсійні поправки, зона Брюлієна, нормозберігаючі псевдопотенціали, одностінні вуглецеві нанотрубки, розподіл Фермі-Дірака, теорія функціоналу густини, функціонал вільної енергії, електронна ентропія.

O. M. Korsun, O. N. Kalugin. Electronic properties of carbon nanotubes: new results of the density functional theory.

The calculation of the electronic structure of the achiral carbon nanotubes (CNTs) using the free energy functional in the framework of the plane wave pseudopotential density functional theory has been done for the first time. The employed calculation method makes it possible to take into account singularities of the pure and functionalized nanotubes as complex objects for the quantum chemical modelling. The correctness of the method was demonstrated for two single-walled CNTs with armchair (15,15) and zigzag (26,0) topologies as the example. The obtained Fermi-Dirac distribution functions as well as the values of electronic entropy are in full agreement with the character of electronic conductivity of the studied CNTs.

Key words: basis of plane waves, dispersion corrections, the Brillouin zone, norm-conserving pseudopotentials, single-walled carbon nanotubes, the Fermi-Dirac distribution, density functional theory, free energy functional, electronic entropy.

Kharkov University Bulletin. 2011. № 976. Chemical Series. Issue 20(43).