

## МУЛЬТИПЛЕТНЫЕ СОСТОЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ОТКРЫТЫМИ ПОРТАМИ: КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

А.М. Дацюк, И.Г. Сидоренко, В.В. Лобанов

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев-164*

*Проведены квантовохимические исследования одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) с открытыми портами. Рассмотрена зависимость их полных энергий от мультиплетности. Неэмпирическим методом самосогласованного поля Хартри-Фока с применением базиса 3-21 G показано, что высшие мультиплетные состояния ОУНТ более стабильны, чем синглетные. Полученные результаты могут служить доказательством существования магнитных свойств материалов на базе ОУНТ.*

*The quantum chemical calculation of single wall carbon nanotubes (SWCNT) with open ports has been carried out. Dependence of energetic stable from multiplicity of SWCNT was examined. High multiplicity states are most stable in comparison with singlet state as shown ab initio self consisted field method with 3-21 G basis set. Received result may be evidence of existence of SWCNT-based materials with magnetic properties.*

Научный интерес к синтезу наноразмерных твердых тел связан, прежде всего, с ожидаемыми разнообразными физико-химическими размерными эффектами, наблюдаемыми при переходе от макротел к объектам, структурные единицы которых не превышают 100 нм. Следует отметить, что научные достижения в области нанонаук породили и прикладное применение полученных знаний. Физические размерные эффекты проявляются в усиленной прочности композиционных материалов, в увеличенной их способности к радиопоглощению, если они содержат, например, наноразмерные примеси металлических частичек [1].

Методики синтеза наноразмерных материалов сейчас хорошо отработаны. Тем не менее, экспериментальные исследования физико-химических, механических и др. свойств полученных материалов представляют определенные трудности. Они обусловлены отсутствием достаточного количества и качества аналитического оборудования, с помощью которого можно было бы измерять те или другие характеристики наноразмерных объектов.

Поэтому не удивительно, что для определения свойств синтезированных материалов применяют теоретические методы, с помощью которых можно и прогнозировать их свойства с заведомо заданной структурой. Известно, что наноразмерные объекты характеризуются высокой удельной площадью поверхности [2]. К таким телам принадлежат углеродные наноматериалы. Последние удобны для квантовохимических исследований, поскольку при моделировании их структуры на атомно-молекулярном уровне не приходится применять ряд ограничений, которые имеют место, например, для кластеров высокодисперсного кремнезема [3].

Углеродные наноматериалы имеют небольшой удельный вес, поэтому их применение в электронике, в композиционных материалах, в другом оборудовании имеет большие перспективы со многих точек зрения [4].

В последнее время появился ряд публикаций о возможности проявления ферромагнитных эффектов в разнообразных твердых телах на основе фуллеренов [5]. Хотя за последние несколько лет проведены теоретические расчеты, которые показывают, что особенности электронного строения углеродных систем могут привести к возникновению ферромагнитных свойств (которые сохраняются и при высоких температурах), но их количество незначительно [5, 6].

Раньше было показано, что одностенные углеродные нанотрубки типа (8,0) характеризуются необычными свойствами, связанными с аномальностью распределения молекулярного электростатического потенциала вдоль цилиндрической оси нанотрубки [7]. Упомянутые объекты не исследовались на предмет наличия магнитных свойств. Необходимое условие их возникновения – наличие неспаренных электронов, которые, несомненно, локализуются на атомах углерода на портах ОУНТ. Цель работы – поиск стабильных высших мультиплетных состояний углеродных нанотрубок типа (8,0) и выяснение взаимного расположения соответствующих уровней энергии.

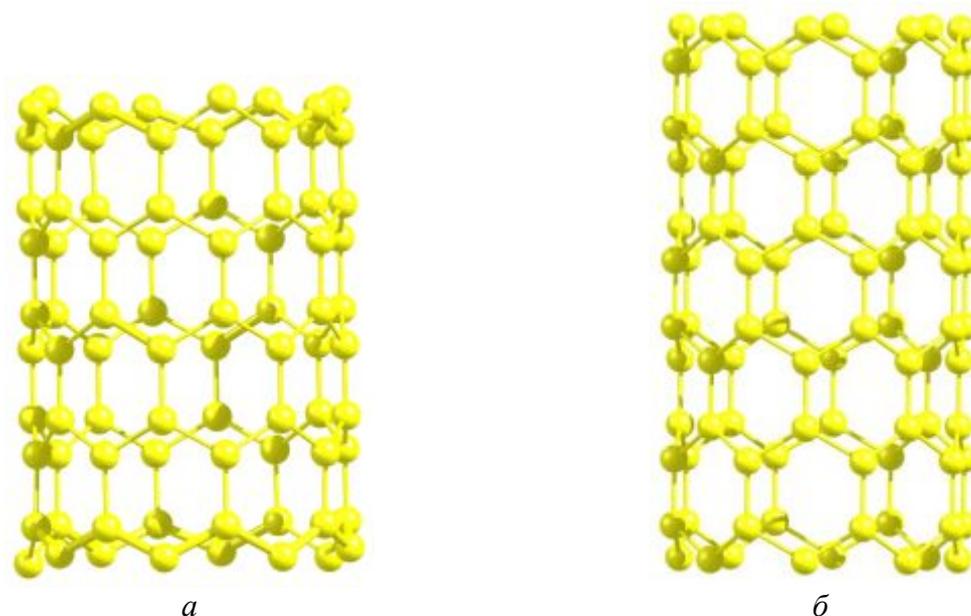
### Результаты и обсуждение

Для построения углеродных нанотрубок заданной хиральности и длины разработан математический алгоритм и использованы возможности программного продукта Microsoft Office Excel [8]. Подход полезен тем, что, задавая индекс хиральности [9], количество поясов углеродных гексагонов и тип структуры нанотрубки, т.е. фактически определяя ее длину, можно получить декартовы координаты части атомов, трансляция которых в рамках определенной группы симметрии порождает все атомы углеродного каркаса нанотрубки. В табл. 1 представлены уникальные координаты атомов углерода, использованные для построения структуры углеродной нанотрубки с 4 и 5 поясами углеродных гексагонов. Размножение координат осуществляли с помощью специального модуля программы GAMESS [10], применяя правила групп симметрии ( $D_{8h}$  – для парного количества поясов гексагонов,  $S_{28}$  – для непарного).

**Таблица 1.** Уникальные декартовы координаты атомов углерода в структуре ОУНТ типа (8,0) с четырьмя и пятью поясами гексагонов.

№ ато-ма	$C_{80}, D_{8h}$			$C_{96}, S_{28}$		
	x	y	z	x	y	z
1	3,0912	-0,6148	0,355	1,2297	2,9688	0,71
2	3,0912	-0,6148	1,775	2,0993	2,0993	1,42
3	3,0912	0,6148	2,485	2,0993	2,0993	2,84
4	3,0912	0,6148	3,905	1,2297	2,9688	3,55
5	3,0912	-0,6148	4,615	1,2297	2,9688	4,97
6	–	–	–	2,0993	2,0993	5,68

С применением правила соответствующих точечных групп симметрии к исходным координатам, получены координаты 80 атомов углерода в одностенных углеродных нанотрубках (ОУНТ) с 4 поясами гексагонов ( $C_{80}$ ) и 96 атомов углерода – с 5 поясами гексагонов ( $C_{96}$ ). Диаметр таких нанотрубок составляет 6,2 Å, а длина 9,3 Å и 11,2 Å, что соответствует параметрам экспериментально синтезированных образцов ОУНТ [11, 12]. Изображение этих нанотрубок представлено на рис. 1.



**Рис. 1.** Структура ОВНТ типа (8,0) с четырьмя (а) и пятью (б) поясами гексагонов.

Для поиска равновесных конфигураций использовали неэмпирическую процедуру самосогласованного поля в базисе 3–21 G [13]. Точность оптимизации геометрических параметров определялась максимальным значением  $10^{-5}$  Хартри/Бор производных энергии по декартовым координатам, энергия вычислялась с точностью  $2,6 \cdot 10^{-2}$  кДж/моль ( $10^{-5}$  ат. ед.). Расчеты проводили для состояний с мультиплетностью  $M = 1, 3, 5, 7, 9$ . Применялся пакет квантово-химических программ GAMESS версии 6.4 [14].

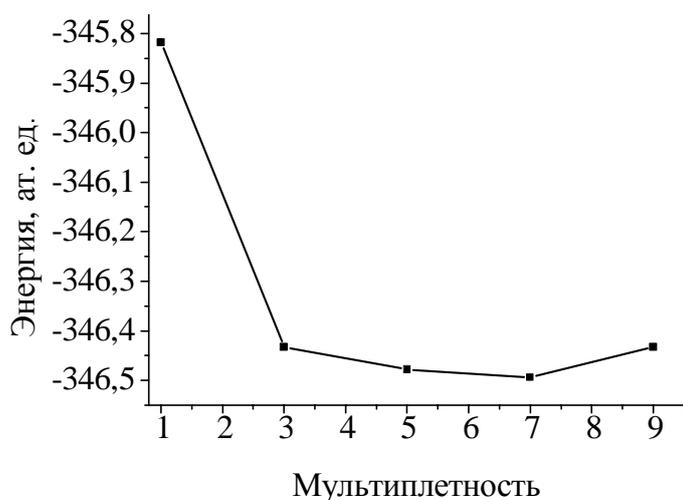
Некоторые результаты квантово-химического исследования приведены в табл. 2, а энергетические состояния мультиплетов ОУНТ изображены на рис. 2.

**Таблица 2.** Результаты квантовохимического исследования мультиплетов ОУНТ

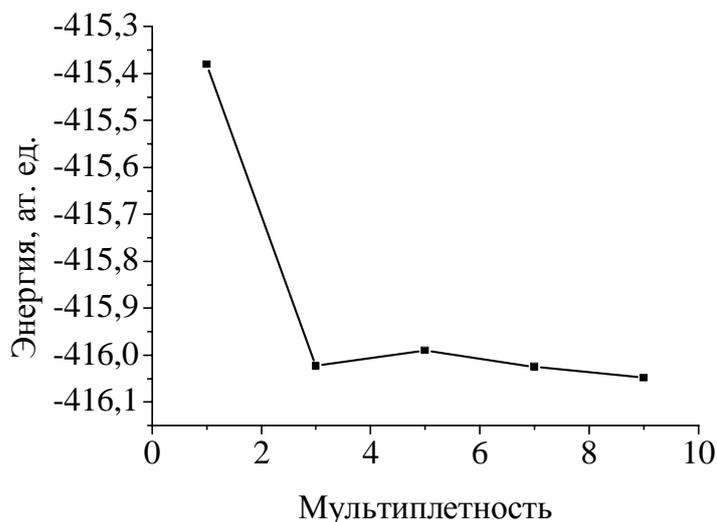
Мультиплетность	Спин, $S_z$	$C_{80}$			$C_{96}$		
		Энергия, а.е.	Дипольный момент, $\mu$	$\Delta E$ , эВ (Е <sub>ВЗМО</sub> - Е <sub>НВМО</sub> )	Энергия, а.е.	Дипольный момент, $\mu$	$\Delta E$ , эВ (Е <sub>ВЗМО</sub> - Е <sub>НВМО</sub> )
1	0	-345,81768	1,15	4,0	-415,38055	0,0	3,8
3	1	-346,43277	0,74	5,5	-416,02332	0,3	5,6
5	2	-346,47839	1,14	6,6	-415,55110	0,1	
7	3	-346,49421	1,36	5,8	-416,02476	0,5	6,9
9	4	-346,43278	0,98	7,0	-416,04872	1,4	6,6

Исходя из разницы энергий высших занятых и нижних вакантных молекулярных орбиталей, можно предположить, что ОУНТ  $C_{80}$  и  $C_{96}$  должны быть широкозонными полупроводниками с  $\Delta E = 3,8 \dots 7,0$ . Эти данные согласуются с результатами ряда работ других авторов [15]. В рассмотренных типах ОУНТ наблюдается значительное понижение энергии высших спиновых состояний по сравнению с синглетными. При этом в случае  $C_{80}$  минимум отвечает  $M = 7$ , а для  $C_{96}$  –  $M = 9$ . Эти данные свидетельствуют о стабильности состояний с неспаренными электронами, что служит хорошей предпосылкой для проявления магнитных свойств таких типов углеродных нанотрубок.

Электронная структура нанотрубок конечной длины предполагает возможность магнитного упорядочения, которое сильно зависит от радиуса и длины ОУНТ [16]. Как следует из анализа энергетических уровней и спиновых плотностей, природа такого магнитного упорядочения может быть связана с краевыми состояниями, поскольку эффективные спины на краю зиг-заг нанотрубки, в данном случае нанотрубки типа (8,0), обладают почти свободной подвижностью [17], о чем свидетельствуют некоторые экспериментальные работы, но все же неоднозначно определяют причины проявления магнитных свойств ОУНТ [4]. Большинство исследователей связывают магнетизм углеродных структур с наличием примесей никеля или кобальта, которые, как обычно, используются в каталитических процессах роста углеродных нанотрубок [15]. В данном исследовании показано, что и чистые незамкнутые на концах углеродные нанотрубки могут сами по себе проявлять магнитные свойства без посторонних примесей.



*а*



*б*

**Рис. 2.** Полная энергия ОУНТ в зависимости от мультиплетности состояний: *а)* – с четырьмя и *б)* пятью поясами гексагонов.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного фонда фундаментальных исследований Украины (грант Gr/F13/0137 от 2007 года).

## Литература

1. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // Успехи физ. наук. – 1997. – Т. 167, № 9. – С. 945 – 972.
2. Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур. Том. 1 / Под. ред. А.П. Шпака, П.П. Горбика. – К.: Наук. думка, 2007. – 430 с.
3. Чуйко А.А., Горлов. Ю.И. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. – К.: Наук. думка, 1992. – 248 с.
4. Макарова Т.Л. Магнитные свойства углеродных структур // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38, № 6. – С. 641 – 664.
5. Ferromagnetic carbon with enhanced Curie temperature / V.N. Narozhnyi, K.-H. Müllera, D. Eckerta, A. Teresiaka, L. Dunscha, V.A. Davydovb, L.S. Kashevarovab, A.V. Rakhmanina // Physica B. – V. 329 – 333, Part 2, May 2003. – P. 1217 – 1218.
6. Mestechkin M.M. Spin magnetism of finite length zigzag carbon nanotubes / Physica B. – 2006. – V. 382. – P. 305 – 311.
7. Дацюк А.М, Громовой Т.Ю., Лобанов В.В. Анализ свойств углеродных нанотрубок по картам распределения молекулярного электростатического потенциала // Теорет. эксперим. химия. – 2004. – Т. 40, № 5. – С.269 – 272.
8. <http://www.microsoft.com>.
9. Rao C.N.R., Seshadri R., Govindaraj A. Fullerenes, nanotubes, oions and related carbon structures // Mater. Sci. Eng. – 1995. – V. 15. – P.209 – 262.
10. General atomic and molecular electronic-structure system: Review / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14, № 11. – P. 1347 – 1363.
11. Creating the narrowest carbon nanotubes / L.F. Sun, S.S. Xie, W. Liu, W.Y. Zhou, Z.Q. Liu, D.S. Tang, G. Wang, L.X. Qian // Nature. – 2000. – V. 403, № 6768. – P. 384.
12. The smallest carbon nanotube / L.C. Qin, X. Zhao, K. Hirahara, Y. Miyamoto, Y. Ando, S. Iijima // Nature. – 2000. – V. 408, № 6808. – P. 50.
13. Davidson E.R., Feller D. Basis set selection for molecular calculation // Chem. Rev. – 1986. – V. 86, № 4. – P. 681 – 696.
14. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
15. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes // Academic Press, 1996. – 965 p.
16. Observation of zigzag and armchair edges of graphite using scanning tunneling microscopy and spectroscopy / Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki, K. Kusakabe, Y. Kaburagi // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 71. – P. 193406.
17. Hikihara T., Hu X. Numerical renormalization study on magnetic properties of edge states in carbon nanotubes // Physica B: Condensed Matter. – 2003. – V. 329 – 333, Part 2. – P. 1166 – 1167.