

УДК 544.26 : 544.137 : 544.182.32 : 544.225.22 : 544.225.23

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

И.С. Вовчинский¹, О.В. Преждо², О.Н. Калугин¹

С использованием программного пакета VASP в рамках зависящего от времени функционала плотности выполнено *ab initio* молекулярно-динамическое моделирование одностенной пустой углеродной нанотрубки (ОУНТ) (10,5), а также ОУНТ (10,5) с различным количеством молекул воды внутри (от 15 до 40) при температуре 300 К. Установлено, что рост количества молекул воды внутри трубки приводит к увеличению ширины ее запрещенной зоны. Обнаружено образование двумерных цилиндрических структур воды внутри частично заполненной ОУНТ (10,5), прилегающих к внутренней поверхности трубки.

Ключевые слова: углеродная нанотрубка, вода, *ab initio* молекулярно-динамическое моделирование.

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают рядом уникальных оптических и электронных свойств, благодаря чему являются перспективным материалом для наноэлектроники и других передовых направлений науки и техники [1,2]. Особый интерес представляет влияния молекулярных жидкостей, в частности воды, на электронные и оптические свойства УНТ. Например, в работе [3] было предложено использовать «дыхательные» моды УНТ, находящихся в водной среде, для аналитического определения диаметра трубок. Поскольку наблюдаемые в подобного рода экспериментах оптические и электронные эффекты являются следствием влияния целого набора факторов: таких как дефекты в структуре трубки [4], нахождение жидкости или газа внутри и/или снаружи трубки [5,6], взаимодействие со стабилизирующими молекулами поверхностно-активных веществ (ПАВ) [3,7] и многие другие, представляется достаточно сложным идентифицировать влияние конкретных факторов на свойства УНТ. С этой точки зрения определенный интерес представляет выяснение влияния отдельных факторов на электронно-оптические свойства УНТ. Очевидно, что сделать это в реальном эксперименте чрезвычайно затруднительно, однако вполне возможно с использованием методов молекулярного моделирования.

В настоящей работе была сделана попытка выяснить влияние молекул воды внутри ОУНТ (10,5) на ее электронно-энергетические свойства с использованием *ab initio* молекулярно-динамического моделирования.

Методика проведения *ab initio* молекулярно-динамического моделирования

В качестве объекта исследования нами были выбраны системы на основе пустой одностенной нанотрубки (ОУНТ) (10,5) и ОУНТ (10,5) с различным количеством молекул воды внутри: 15, 18, 20, 25, 30, 35 и 40 молекул. Элементарная ячейка представляла собой параллелепипед со сторонами 2.07, 2.07 и 1.123 нм, соответственно. Для получения квази-бесконечной ОУНТ использовали периодические граничные условия. На рисунке 1 приведен пример исследуемой системы с 18 молекулами воды внутри.

Молекула ОУНТ (140 атомов углерода) была помещена в центр ячейки. Геометрия трубки была сгенерирована с помощью программы Tubegen v3.5 [8], а исследуемые системы (ОУНТ + вода) – с помощью программы PackMol [9]. Молекулярно-динамическое моделирование было выполнено с помощью программного пакета VASP (Vienna *ab initio* simulation package) в рамках зависящего от времени метода функционала плотности. Для описания обменно-корреляционных взаимодействий использовали функционал Perdew-Burke-Ernerhof (PBE) [10], а взаимодействия между атомными ядрами и валентными электронами описывали в рамках

¹ Харьковський національний університет імені В.Н. Каразіна, пл. Свободи 4, Харків 61022, Україна

² Department of Chemistry, University of Southern California, Los Angeles, California 90089, United States

подхода projector-augmented wave (PAW) [11]. В качестве псевдопотенциалов использовались стандартные псевдопотенциалы VASP; для атомов углерода были выбраны два псевдопотенциала C_L и C_R , предоставленные авторами публикаций [12] и [13] соответственно.

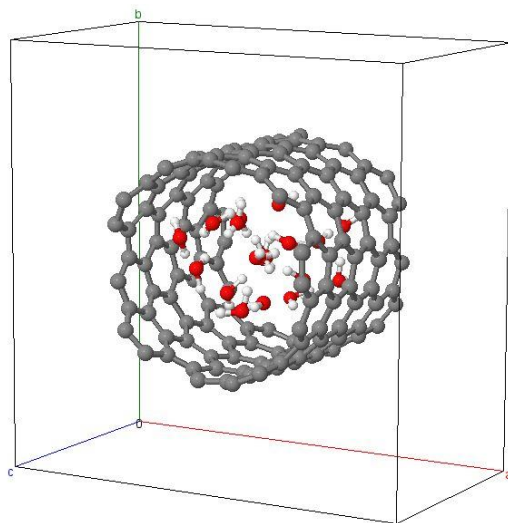


Рисунок 1. Элементарная ячейка, использованная для моделирования ОУНТ (10,5) с 18 молекулами воды внутри.

Расчеты проводились в несколько этапов. В начале минимизировали энергию исследованной системы при $T = 0$ К. После этого систему постепенно нагревали от 0 К до 300 К на протяжении 1 пс с шагом в 1 фс. Зависимость температуры системы как меры кинетической энергии от времени для ОУНТ (10,5) с 20 молекулами воды внутри представлена на рисунке 2. Аналогичные зависимости были получены для всех исследованных систем для обоих псевдопотенциалов C_L или C_R .

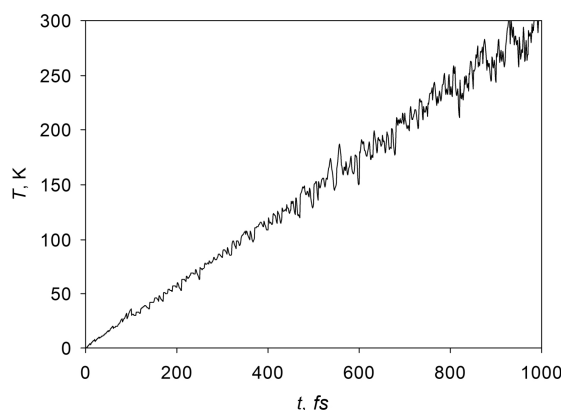


Рисунок 2. Зависимость температуры системы ОУНТ (10,5) (псевдопотенциал C_R) с 20 молекулами воды от времени на этапе нагревания.

Следующим этапом являлось уравнивание системы при $T = 300$ К на протяжении 1 пс шагом в 1 фс. Пример зависимости температуры для ОУНТ (10,5) (псевдопотенциал C_L) с 30 молекулами воды внутри представлена на рисунке 3.

Как видно из рисунка 3, флуктуации температуры после первых 500 пс не превышали 15% от заданного значения (300 К). Аналогичное поведение было обнаружено для всех исследованных систем вне зависимости от выбранного псевдопотенциала, C_L или C_R . После достижения термодинамического равновесия проводили равновесное *ab initio* молекулярно-динамическое моделирование при температуре 300 К шагом в 1 фс длительностью от 0.100 до 2 пс в зависимости от количества молекул воды внутри ОУНТ.

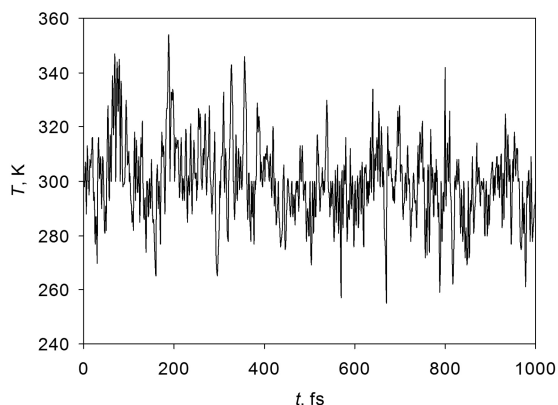


Рисунок 3. Зависимость температуры системы для ОУНТ (10,5) (псевдопотенциал C_L) с 30 молекулами воды внутри от времени на этапе уравнивания.

Результаты и их обсуждение

В ходе *ab initio* МД для исследуемых систем были получены следующие свойства: значение энергии высшей заполненной и низшей свободной молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО соответственно), значение ширины запрещенной зоны, плотности электронных состояний. На рисунке 4 показана изменение энергий ВЗМО и НСМО во времени для ОУНТ (10,5) с 35 молекулами воды внутри.

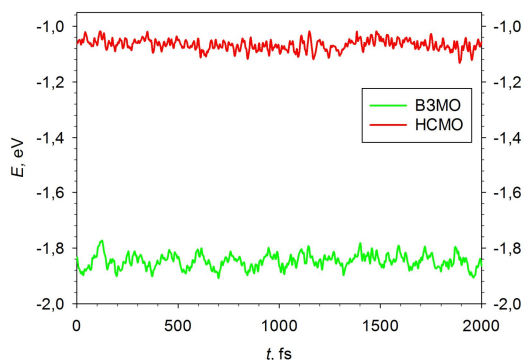


Рисунок 4. Временная зависимость энергий ВЗМО и НСМО для ОУНТ (10,5) (псевдопотенциал C_R) с 35 молекулами воды внутри.

Ширину запрещенной зоны рассчитывали как разницу между энергиями ВЗМО и НСМО на каждом шаге, а затем усредняли вдоль фазовой траектории. Полученные значения удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями [14,5]. На рисунке 5 представлена зависимость ширины запрещенной зоны ОУНТ (10,5) от количества молекул воды внутри.

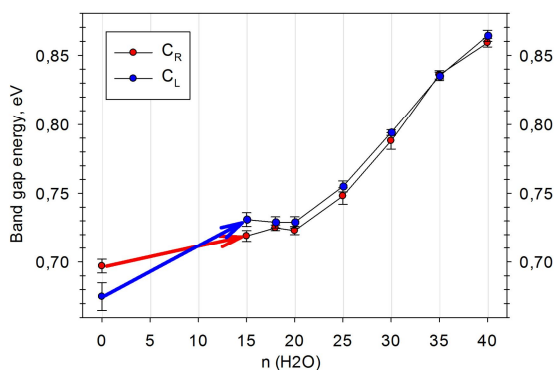


Рисунок 5. Зависимость ширины запрещенной зоны ОУНТ (10,5) от количества молекул воды внутри.

Как видно из рисунка. 5, помещение молекул воды вовнутрь ОУНТ приводит к увеличению ширины запрещенной зоны; эффект усиливается с ростом количества молекул воды. Описанная закономерность наблюдается как для псевдопотенциала C_R , так и для C_L . Наличие на графике плато в районе 15-20 молекул воды объясняется формированием первого слоя молекул воды возле стенок ОУНТ.

Необходимо отметить, что обнаруженный эффект увеличения ширины запрещенной зоны противоречит ряду экспериментальных данных [5,6]. При этом следует учесть, что в ходе эксперимента на исследуемое свойство влияет наличие молекул растворителя снаружи стенок ОУНТ, внутри ОУНТ, взаимодействие с молекулами ПАВ, структурные дефекты, эффекты конечного размера ОУНТ и многое другое, хотя в рамках данной работы мы учитываем лишь нахождение молекул растворителя внутри бесконечно длинной идеальной ОУНТ. Таким образом, можно сделать вывод о том, что наблюдаемый в эксперименте эффект уменьшения ширины запрещенной зоны определяется не молекулами воды внутри, а другими факторами, роль каждого из которых предстоит еще выяснить.

Оптико-электронные свойства углеродных нанотрубок однозначно определяются электронной структурой их электронных энергетических уровней, которая может быть описана с помощью плотности состояний. На рис. 6 приведены плотности состояний для пустой ОУНТ (10,5) и для ОУНТ (10,5) с 40 молекулами воды внутри. Следует при этом отметить, что вариации псевдопотенциала атома углерода (C_R , C_L) практически не влияют на вид плотности электронных состояний. Наличие на графиках области с нулевым значением плотности между валентной зоной и зоной проводимости говорит о том, что ОУНТ (10,5) не является металлической, а величина этой запрещенной зоны – что трубка обладает полупроводниковыми свойствами. Это хорошо согласуется с представлениями о связи типа проводимости ОУНТ и ее индексов хиральности [2, 15]. Изменение положения и величины пиков на графиках плотности состояний (сингулярностей Вант Гоффа) при введении воды вовнутрь ОУНТ явно свидетельствует о том, что вода внутри трубки оказывает воздействие на энергетические уровни, а значит и на электронные и спектральные свойства УНТ.

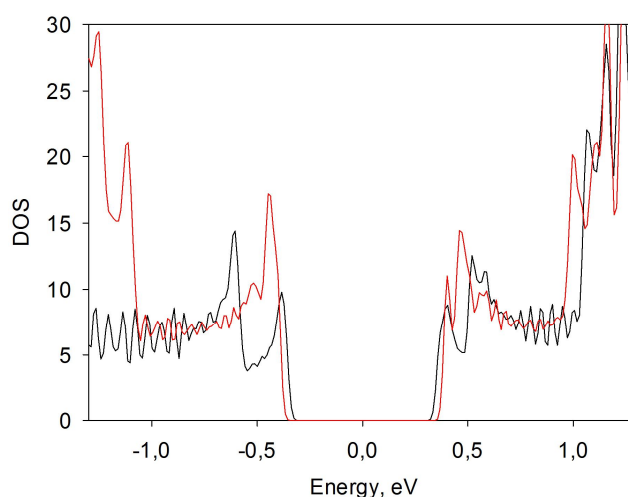


Рисунок 6. Плотность состояний пустой ОУНТ (10,5) (черная линия) и ОУНТ (10,5) с 40 молекулами воды (красная линия) с псевдопотенциалом C_L .

Чрезвычайно интересным оказалось поведение молекул воды внутри частично заполненных ОУНТ. В этом случае молекулы воды образуют цилиндрические двумерные структуры, прилегающие к внутренним стенкам трубки. Аналогичное поведение было обнаружено ранее для других УНТ в расчетах [2] и экспериментах [16]. Пример образования подобного рода структур для ОУНТ (10,5) и 25 молекул воды внутри приведен на рисунке 7.

По-видимому, водородные связи между молекулами воды способствуют образованию пленочно-слоистых структур, а ван-дер-ваальсовы взаимодействия к притяжению этих структур к внутренним стенкам ОУНТ.

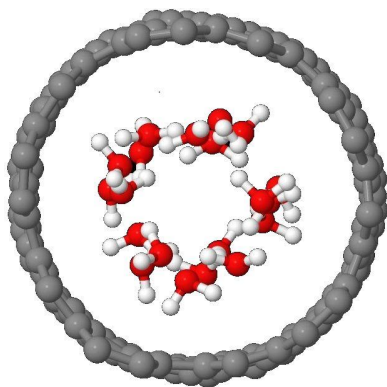


Рисунок 7. Двумерные цилиндрические структуры воды (25 молекул) внутри ОУНТ (10,5).

Литература

1. R. B. Weisman, Sh. Subramoney. Carbon Nanotubes, The Electrochemical Society Interface, Summer 2006, Vol. 15, No.2, p. 42.
2. Carbon Nanotubes Applications on Electron Devices Edited by J. M. Marulanda, 570 p., Publisher.
3. M.S. Dresselhaus et al. Raman spectroscopy on one isolated carbon nanotube, Physica B, 2002, Vol. 323, p 15–20.
4. Tonya K. Cherukur et al. Length- and Defect-Dependent Fluorescence Efficiencies of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes, ACS Nano, 2012, Vol. 6, No. 1, p. 843–850.
5. S. Cambr'e et al. Luminescence Properties of Individual Empty and Water-Filled Single-Walled Carbon Nanotubes, ACS Nano., 2012, Vol. 6, p. 2649.
6. J. G. Duque et al. Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Aerogels in Surfactant-free Environments, 2011, ACS Nano. Vol. 5, p. 6686
7. V. C. Moore et al. Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants, Nano Letters, 2003, Vol. 3, No. 10, p. 1379-1382.
8. <http://turin.nss.udel.edu/research/tubegenonline.html>
9. L. Martínez et al., Packmol: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations, Journal of Computational Chemistry, 2009, Vol. 30, p. 2157-2164.
10. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple Physical review letters, 1996, Vol. 77, p. 3865.
11. G. Kresse, D. Joubert. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method, Physical review B, 1999, Vol. 59, p. 1758.
12. O. Postupna, H. M. Jaeger, O. V. Prezhdo. Photoinduced Dynamics in Carbon Nanotube Aggregates Steered by Dark Excitons, J. Phys. Chem. Lett., 2014, Vol. 5, No.21, p. 3872–3877.
13. R. Long, O. V. Prezhdo. Asymmetry in the Electron and Hole Transfer at a Polymer–Carbon Nanotube Heterojunction, Nano Letters, 2014, Vol. 14, No. 6, p. 3335-3341.
14. R.B. Weisman, S.M. Bachilo, Dependence of Optical Transition Energies on Structure for Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Suspension: □ An Empirical Kataura Plot, Nano Letters, 2003, Vol 3, No. 9, p. 1235-1238.
15. M. S. Strano et al. Assignment of (n, m) Raman and Optical Features of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes, Nano Letters, 2003, Vol. 3, No. 8, p. 1091-1096.
16. J. A. Thomas, A. J. H. McGaughey. Density, distribution, and orientation of water molecules inside and outside carbon nanotubes, J. Chem. Phys. 2008, Vol. 128, 084715.

Поступила в редакцию 11 августа 2014 г.

І.С. Вовчинський, О.В. Прєждо, О.М. Калугін. Вплив води на електронні властивості одностінних вуглецевих нанотрубок.

За допомогою програмного пакета VASP в межах функціонала густини з залежністю від часу виконано *ab initio* молекулярно-динамічного моделювання одностінної порожньої вуглецевої нанотрубки (ОУНТ) (10,5), а також (ОУНТ) (10,5) з різною кількістю молекул води всередині (від 15 до 40) при температурі 300 К. Вста-

новлено, що зростання кількості молекул води всередині трубки призводить до збільшення ширини її забороненої зони. Виявлено утворення двомірних циліндричних структур води всередині частково заповненої (ОУНТ) (10,5), що прилягають до внутрішньої поверхні трубки.

Ключові слова: вуглецева нанотрубка, вода, *ab initio* молекулярно-динамічне моделювання.

I.S. Vovchynskiy, O.V. Prezhdo, O.N. Kalugin. Water influence on electronic properties of single-walled carbon nanotubes.

By using the VASP software package within a time-dependent density functional the *ab initio* molecular dynamics simulation of empty single-walled carbon nanotube (SWCNT) (10.5) and SWCNT (10.5) with different number of water molecules inside (from 15 to 40) at the temperature of 300 K was performed. It was found that rising the number of water molecules inside of the tube causes increasing the band gap. The formation of two-dimensional cylindrical water structures inside a partially filled SWNT (10,5) near the inner surface of the tube are observed.

Key words: carbon nanotubes , water , *ab initio* molecular dynamics simulation.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).