

# Компьютерное моделирование наноструктур: квантовохимические расчеты неорганических нанотрубок





## 16 Компьютерное моделирование наноструктур: квантовохимические расчеты неорганических нанотрубок

Среди многочисленных нанотрубок, полученных к настоящему времени, нанотрубки на основе диоксида титана представляют наибольший практический интерес из-за огромного потенциала возможных применений. Обладая высокой фотокаталитической активностью, сильной окислительной способностью и, одновременно, химической инертностью, а также уникальными оптическими свойствами, наноматериалы на основе диоксида титана способны совершить революцию в создании различных электрооптических и электрохимических систем. А это — эффективные источники тока, газовые сенсоры, работающие при высоких температурах, устройства для разложения воды с использованием солнечной энергии, наночистоты для очистки воздуха и утилизации углекислого газа.

### АВТОРЫ:

Р. А. Эварестов — докт. физ.-мат. наук, профессор, Санкт-Петербургский государственный университет, *e-mail: re1973@re1973.spb.edu*

А. В. Бандура — канд. хим. наук, доцент, Санкт-Петербургский государственный университет

А. И. Панин — канд. хим. наук, доцент, Санкт-Петербургский государственный университет

Исследование атомной и электронной структуры наносистем необходимо для дальнейшего развития нанотехнологий. Однако решение этой задачи невозможно без использования суперкомпьютеров, так как указанные системы могут включать десятки тысяч атомов. Неорганические нанотрубки являются примером наносистем, свойства которых уже сейчас могут быть изучены методами квантовой химии. В данной работе приводятся результаты моделирования устойчивости нанотрубок на основе диоксида титана.

Открытие фуллеренов в середине 80-х и углеродных нанотрубок в начале 90-х годов прошлого века явилось поворотным моментом в исследовании новой terra incognita — химии и физики наноструктур. Возможно, столь же важным стало и последовавшее вскоре открытие неорганических нанотрубок [1], что определило новую парадигму в классификации наноматериалов и привело к рождению новой области неорганической химии.

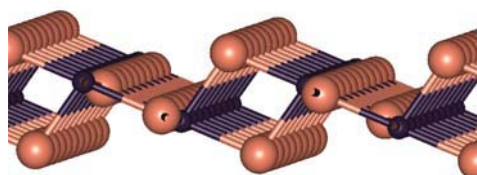
Хотя первые неорганические нанотрубки были получены почти одновременно с открытием углеродных нанотрубок, большинство научных публикаций по неорганическим нанотрубкам до сих пор посвящено новым способам их синтеза. Физические и химические свойства неорганических нанотрубок гораздо менее изучены, чем свойства углеродных нанотрубок. Не вызывает сомнения лишь тот факт, что свойства наноматериалов отличаются от свойств устойчивых кристаллических фаз, которые им соответствуют. Поэтому, теоретическое моделирование устойчивости нанотрубок, их химических и физических свойств в настоящее время играет ключевую роль, стимулируя потребность дальнейшего более детального изучения известных и указывая пути синтеза новых наноматериалов.

Развитие компьютерных технологий в последние 10—20 лет обеспечило стремительный прогресс вычислительных методов квантовой химии. Благодаря этому неэмпирические расчеты обычных молекул и кристаллов стали рутинной процедурой. Однако моделирование наносистем — это новый вызов компьютерным методам. Размеры этих объектов на порядки больше, чем размеры обычных молекулярных систем, как правило это тысячи или даже десятки тысяч атомов. В то же время наночастицы не имеют трехмерной периодичности, как, например, кристаллы. Трансляционная симметрия, которой обладают кристаллы, позволяет ограничиться явным учетом только атомов одной элементарной ячейки, обеспечивая таким образом саму возможность выполнения квантовохимических расчетов кристаллов. Несомненно, что только развитие суперкомпьютерных технологий способно обеспечить квантовое моделирование наносистем, и как следствие, привести к созданию необходимой теоретической базы для развития нанотехнологий.

Нанотрубки имеют одно преимущество перед другими нанобъектами — они,

подобно полимерам, имеют периодичность в одном измерении. Это позволяет, как и в случае кристаллов, свести расчет к одной элементарной ячейке. Тем не менее для нанотрубок реалистичных диаметров такая цилиндрическая элементарная ячейка будет содержать сотни, если не тысячи атомов. Тут на помощь может прийти еще одно свойство нанотрубок — аксиальная симметрия. Многие нанотрубки имеют винтовые оси высокого порядка, поворот вокруг которых и одновременный сдвиг вдоль главной оси переводят трубку саму в себя. Названные элементы симметрии делают нанотрубки более перспективными объектами для квантовохимического моделирования, чем, например, компактные наночастицы с характерной для молекул точечной симметрией.

Рис. 1



Среди многочисленных нанотрубок, полученных к настоящему времени, нанотрубки на основе диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) представляют наибольший практический интерес из-за огромного потенциала их возможных применений. Обладая высокой фотокаталитической активностью, сильной окислительной способностью и, одновременно, химической инертностью, а также уникальными оптическими свойствами, наноматериалы на основе диоксида титана способны совершить революцию в создании различных электрооптических и электрохимических систем, которые могут найти применение в качестве эффективных источников тока, газовых сенсоров, работающих при высоких температурах, устройств для разложения воды с использованием солнечной энергии, наночистот для очистки воздуха и утилизации углекислого газа.

Диоксид титана существует в трех различных кристаллических модификациях: анатаз, рутил и брукит. Эксперименты по дифракции электронов указывают на то, что нанотрубки образуются на основе структуры анатаза. Практически нанотрубки синтезируются из растворов солей титана методом осаждения. В зависимости от метода синтеза, диаметр нанотрубки может меняться от десятых долей нанометра до десятков нанометров. Первоначально образуются двумерные ламелярные структуры, которые затем самопроизвольно сворачиваются в трубки. Тем самым природа как бы дает подсказку: сначала надо изучить «нанолист» — слой или пластину,

образованную одной или несколькими атомными плоскостями, и лишь затем рассмотреть возможность ее сворачивания в нанотрубку, одновременно анализируя, как меняется симметрия, атомная структура и энергия при такой трансформации.

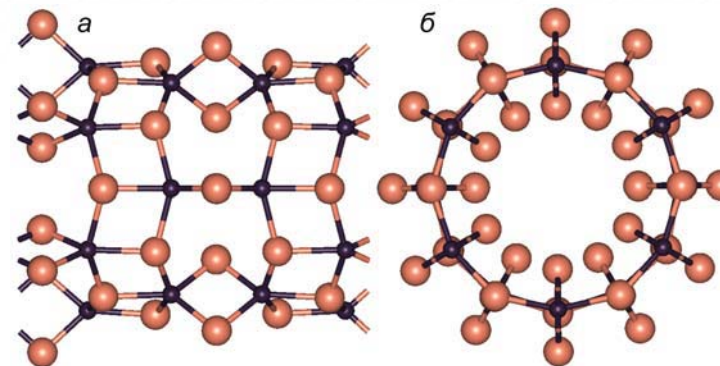


Рис. 2.

Мы применили указанный подход для расчета нанотрубок из  $\text{TiO}_2$  [2], сконструировав их из 6 атомных плоскостей анатаза, параллельных кристаллографической плоскости (101). Сначала мы выполнили оптимизацию геометрии для 6-плоскостного слоя (рис. 1), определив его атомное и электронное строение. Затем сконструировали нанотрубку, задав размеры «лоскута», который станет элементарной ячейкой нанотрубки, и указав направление, вокруг которого будет выполнено сворачивание. Векторы основных трансляций в двупериодическом (2D) монослое анатаза взаимно перпендикулярны и таким образом задают два возможных направления сворачивания. Поэтому существует два разных типа нанотрубок на основе анатаза —  $(n, 0)$  и  $(0, n)$ , где  $n$  — число соответствующих 2D-векторов трансляции в выбранном направлении. На рис. 2 и рис. 3 показаны примеры трубок  $(n, 0)$  и  $(0, n)$  соответственно. Для первого типа трубок мы рассмотрели значения  $n = 6, 9, 12, 15$ , а для второго типа — значения 3–6. Элементарные ячейки рассмотренных нанотрубок содержат от 36 до 180 атомов, а их диаметры изменяются от 0,7 до 2 нм. Расчеты были выполнены с помощью программы CRYSTAL-2006 [3] методом МО ЛКАО с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала PBE0. Несмотря на относительно скромные размеры рассмотренных нанотрубок, расчеты потребовали заметных вычислительных ресурсов. Так, для оптимизации геометрии нанотрубки  $(15, 0)$  потребовалось 11 часов работы 24 процессоров с тактовой частотой 3 ГГц.

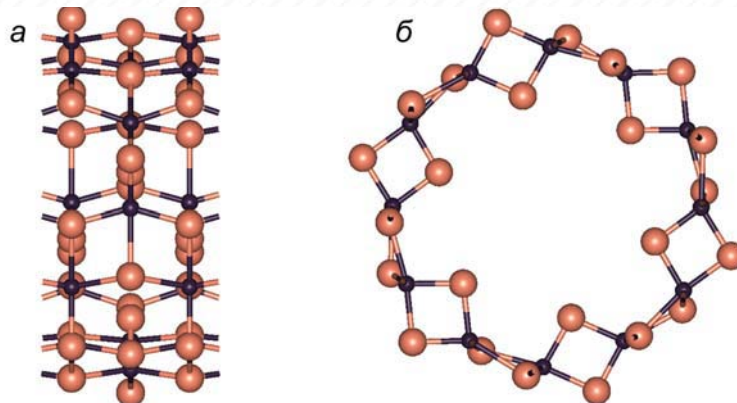


Рис. 3.

Предыдущие теоретические расчеты [1] показали, что нанотрубки на основе  $\text{TiO}_2$ , так же как и соответствующие кристаллы, — полупроводники с широкой запрещенной зоной. Энергетическая устойчивость нанотрубок возрастает с увеличением их диаметра. Наши расчеты полностью подтверждают эти выводы. Анализируя стабильность нанотрубок на основе анатаза, мы впервые установили, что нанотрубки типа  $(0, n)$  более устойчивы, чем нанотрубки типа  $(n, 0)$  того же диаметра.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Enyashin A.N., Gemming S., Seifert G.*, Simulation of Inorganic Nanotubes // *Materials for Tomorrow. Theory, Experiments and modelling*. Springer Series in Materials Science. Vol. 93 (2007) 33–57.
2. *Bandura A.V., Evarestov R.A.*, From anatase (101) surface to  $\text{TiO}_2$  nanotubes: Rolling procedure and first principles LCAO calculations. *Surf. Sci.*, 2009, 603 (18), L117–L120.
3. *Dovesi R., et al.* CRYSTAL06, User's Manual, University of Turin, 2008. <http://www.crystal.unito.it>