

УДК 538.94

**Моделирование пространственного распределения электронного газа в нанотрубке в
методе функционалов плотности**

А.А. Ведерников

Студент, кафедра «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва, Россия

*Научный руководитель: Еркovich О.С. к.ф.-м.н, доцент кафедры «Физика»
МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва, Россия*

МГТУ им. Н.Э. Баумана
vedernikovandrey@list.ru

Одним из центральных объектов исследования в таких направлениях, как нанотехнологии и наноэлектроника, являются углеродные каркасные структуры, такие как нанотрубки, фуллерены и др. Но именно нанотрубки представляют наибольший интерес ввиду их очень малых линейных размеров, удельному весу, необычным деформационным и прочностным характеристикам. Вычислительные подходы позволяют исследовать микроскопическое поведение углеродных нанотрубок, а также рассматривать механизмы деформации и разрушения. Преимущество вычислительных методов в сравнении с экспериментальными состоит в том, что последние требуют большого количества времени на проведение эксперимента и редкую и дорогостоящую аппаратуру.

Идеальная нанотрубка представляет собой цилиндр, длина которого намного больше его диаметра, который составляет как правило от 0.8 до нескольких нанометров. Как правило, встречаются многослойные трубки. Расстояние между слоями составляет обычно 3.44 нм, что приблизительно соответствует расстоянию между слоями в кристалле графита.

В настоящий момент практически не существует работ по численному моделированию процессов деформации и расчёта упругих волн в нанотрубке с учётом электронного газа, который находится внутри трубки.

Рассмотрим электронный газ, находящийся в нанотрубке, и заполняющий её вдоль оси равномерно. В данном случае число электронов в электронном газе $N \gg 10^3$, поэтому его описание целесообразно производить с использованием методов функционала плотности.

Понятно, что очень трудоёмко было бы решать уравнение Шрёдингера для каждой частицы и затем суммировать по всем занятым уровням с целью определения плотности. Поэтому мы прибегаем к теории Томаса-Ферми с учётом обменных эффектов.

Согласно этой теории кинетическую энергию газа можно определить через его плотность так:

$$T[n] = C_1 \int n(r)^{\frac{5}{3}} d^3r; \quad (1)$$

Здесь происходит интегрирование по всему зарядовому облаку. Как видим, эта энергия связана с плотностью газа.

Учтём теперь потенциальную энергию. Для этого сначала рассмотрим взаимодействие электронов данного газа, плотность распределения которого известна с ядрами. Энергия этого взаимодействия определяется выражением:

$$U_{en}[n] = \int V_{ext}(r) n(r) d^3r; \quad (2)$$

$V_{ext}(r)$ потенциальная энергия электрона в поле ядер.

К этой величине надо добавить вклад электрон-электронных взаимодействий. Таким образом, если мы учитываем только классическую энергию кулоновского взаимодействия электронного зарядового облака (т. е. временно пренебрегаем квантово-механическими вкладами в электрон-электронную потенциальную энергию, обусловленными обменными и корреляционными эффектами), то полную потенциальную энергию можно записать в виде:

$$U = U_{ee} + U_{en};$$

Потенциальная энергия взаимодействие между электронами:

$$U_{ee} = \frac{1}{2} e^2 \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r' d^3r \quad (3)$$

множитель $1/2$ введен с целью избежать двукратного учёта взаимодействий. Конечно, в молекулах и твердых телах имеется также энергия межъядерных взаимодействий U_m , но поскольку она не зависит от электронной плотности, а зависит лишь от зарядов и расположения ядер, нет необходимости ее учитывать, ограничиваясь рамками адиабатического приближения.

Для обменной энергии используем выражение:

$$U_{xc} = C_2 \int n(r)^{\frac{4}{3}} d^3r; \quad (4)$$

Рассмотрим распределение электронов в нанотрубке с длиной намного большей её радиуса. Энергия основного состояния:

$$E_{gs}[n] = C_1 \int n(r)^{\frac{5}{3}} d^3r + \int V_{ext}(r) n(r) d^3r + C_2 \int n(r)^{\frac{4}{3}} d^3r + \frac{1}{2} e^2 \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r' d^3r$$

$$C_1 = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}}; C_2 = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}};$$

Плотность основного состояния и его энергия могут быть найдены путём минимизации функционала $E_{gs}[n]$ при фиксированном числе электронов, то есть, чтобы полная энергия была минимизирована по отношению к электронной плотности, на которую наложено условие нормировки:

$$N = \int n(r) d^3r,$$

где N – полное число электронов в рассматриваемой системе.

Применяя метод множителей Лагранжа и минимизируя функционал:

$$L[n] = E_{gs}[n] - \lambda \left(\int n(r) d^3r - N \right)$$

$$\begin{aligned} \delta L[n] &= \frac{\partial}{\partial \alpha} L[n + \alpha \delta n] \Big|_{\alpha=0} = \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\int (n + \alpha \delta n)^{\frac{5}{3}} d^3r + \int V_{ext}(r) (n + \alpha \delta n) d^3r + C_2 \int (n + \alpha \delta n)^{\frac{4}{3}} d^3r + \right. \\ &+ \left. \frac{1}{2} \int \frac{(n(r) + \alpha \delta n(r)) n(r')}{|r-r'|} d^3r' d^3r - \lambda \left(\int (n + \alpha \delta n) d^3r - N \right) \right) = \\ &= \int \left[\frac{5C_1}{3} n(r)^{\frac{2}{3}} + V_{ext}(r) + \frac{4C_2}{3} n(r)^{\frac{1}{3}} + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r' - \lambda \right] d^3r \delta n(r) = 0; \end{aligned}$$

$$\text{Отсюда: } \lambda = \frac{5C_1}{3} n(r)^{\frac{2}{3}} + V_{ext}(r) + \frac{4C_2}{3} n(r)^{\frac{1}{3}} + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r'$$

Используя уравнение Пуассона, можем свести данную задачу к дифференциальному уравнению второго порядка, со следующими граничными условиями:

1) функция плотности стремится к нулю на бесконечном удалении от оси трубки.

2) задано некоторое значение средней плотности, которое подбирается из условия электронейтральности системы в целом (нормировки).

$$U_{ee} = -e\varphi_e(\vec{r})$$

где $\varphi_e(\vec{r})$ - потенциал электронного облака, тогда

$$\vec{\nabla}^2 U_{ee}(\vec{r}) = -e^2 n(\vec{r}) \quad (5)$$

Дифференциальное уравнение:

$$A_x \cdot \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial r} + A_y \cdot \frac{\partial^2 n(\vec{r})}{\partial r^2} - A_{xx} \cdot \left(\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial r} \right)^2 - e^2 = 0; \quad (6)$$

$$A_x = \frac{10C_1}{9r \cdot n(r)^{4/3}} + \frac{4C_2}{9r \cdot n(r)^{5/3}}$$

$$A_y = \frac{10C_1}{9n(r)^{4/3}} + \frac{4C_2}{9n(r)^{5/3}}$$

$$A_{xx} = \frac{10C_1}{27n(r)^{7/3}} + \frac{8C_2}{27n(r)^{8/3}}$$

Таким образом для дальнейшего моделирования и просчёта деформаций можно использовать приближённый и более точный подходы. Первый из которых основывается на традиционных методах теории упругости и может быть полезен для расчёта каких-либо оценочных характеристик, второй же для более точного моделирования деформации и разрушения.

Для того, чтобы произвести необходимые расчёты, нам, прежде всего, потребуется знать какую именно форму приобретёт трубка в результате действующего на её конец момента внешней силы. Предполагается, что один из концов каким-либо образом закреплён.

Рассмотрим для начала случай малого изгиба. Предположим, что незакреплённый конец нагружается силой F . Будут как места испытывающие растяжение, так и места претерпевающие сжатие. Воспользуемся приближённой гипотезой Бернулли, которая говорит о том, что каждое поперечное сечение стержня остаётся плоским при деформации, то есть в стержне будут иметь место только деформации растяжения-сжатия.

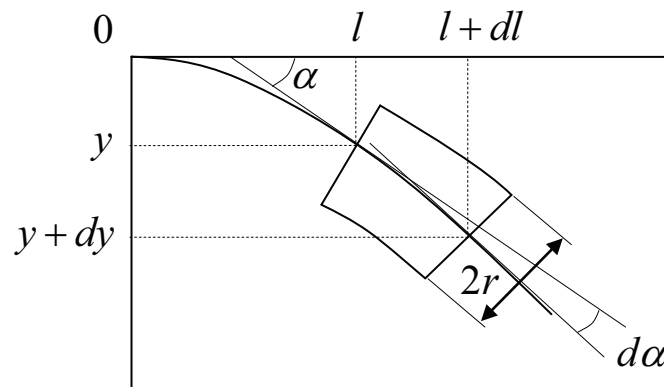


Рис. 1. На оси абсцисс отмечены координаты вдоль линии стержня

Выделим кусок стержня длиной dl . Если деформации малые, то справедливо следующее соотношение для нормального напряжения:

$$\sigma = \sigma_0(l) \frac{x}{h},$$

где $\sigma_0(l)$ - напряжение в самом удалённом от центральной оси участке, который находится на расстоянии h до этой оси. x - координата в которой мы хотим знать напряжение, причём начало этой оси вдоль которой отсчитывается x находится на центральной оси стержня и направлено по нормали вверх.

В нашем случае сечение круглое, нейтральный слой расположен посередине стержня тогда:

$$\sigma = \sigma_0(l) \frac{x}{r} \quad (6)$$

На выбранный слой действует сила:

$$df = \sigma ds = \sigma a(x) dx = \sigma_0(l) \frac{x}{r} (2\sqrt{r^2 - x^2}) dx$$

Суммарное нормальное усилие должно быть равно нулю по формуле (6). А результирующий момент усилий должен равняться моменту силы F относительно выбранного сечения, координата которого равна l :

$$M_F(l) = F(L - l) \quad (7)$$

Результирующий момент нормальных усилий относительно нейтральной оси:

$$M_l(l) = \int_{-r}^r x df = \frac{2\sigma_0(l)}{r} \int_{-r}^r x^2 \sqrt{r^2 - x^2} dx$$

$$M_l(l) = \frac{2\sigma_0(l)}{r} \left[\frac{x}{8} (2x^2 - r^2) \sqrt{r^2 - x^2} + \frac{r^4}{8} \arcsin\left(\frac{x}{r}\right) \right]_{-r}^r = \frac{2\sigma_0(l)}{r} \frac{\pi r^4}{8} = \frac{\pi \sigma_0(l) r^3}{4} \quad (8)$$

Найдём координату прогиба y в зависимости от координаты вдоль стержня.

$$\phi: l \rightarrow y$$

На рисунке 6 видно, что угол между касательной в точке l и горизонтом равен:

$$\alpha = \frac{dy}{dl}$$

Изменение угла при переходе в точку с координатой $l + dl$:

$$d\alpha = \frac{d}{dl} \left(\frac{dy}{dl} \right) dl = \frac{d^2 y}{dl^2} dl$$

Относительное удлинение слоя самого удаленного от нейтральной оси:

$$\varepsilon = r \frac{d\alpha}{dl}$$

Используя закон Гука:

$$\sigma_0(l) = E\varepsilon = Er \frac{d^2 y}{dl^2} \quad (9)$$

Приравнивая (7) и (8), получим:

$$\frac{\pi \sigma_0(l) r^3}{4} = F(L - l)$$

Откуда, учитывая выражение (9) получаем:

$$\frac{d^2 y}{dl^2} = \frac{4F(L - l)}{\pi r^4 E}$$

Осталось решить это уравнение при граничном условии:

$$\left. \frac{dy}{dl} \right|_{l=0} = 0;$$

Проинтегрировав первый раз и обозначая $\frac{dy}{dl} = z$, а также используя граничное условие:

$$\left. \frac{dy}{dl} \right|_{l=0} = z|_{l=0} = 0$$

получим:

$$\int_0^{l'} dz = \int_0^{l'} \frac{4F(L - l)}{\pi r^4 E} dl$$

$$z(l') = \left. \frac{dy}{dl} \right|_{l=l'} = \frac{4F}{\pi r^4 E} \left(Ll' - \frac{l'^2}{2} \right) \quad (10)$$

Проинтегрируем ещё раз от 0 до l :

$$y(l) = \frac{2F}{3\pi r^4 E} \left(Ll^2 - \frac{l^3}{3} \right) \quad (11)$$

Уравнение (11) позволяет нам найти координату y в зависимости от координаты вдоль трубки l . Если изгиб сильный, то такое приближение не подойдёт. В таком случае момент сил натяжения:

$$M_\tau = \frac{EI}{R} = \frac{\pi r^4 ME}{4R}, \text{ где } \frac{1}{R} = \frac{y''}{(1+y'^2)^{\frac{3}{2}}}$$

С учётом условия равновесия:

$$M_\tau = \frac{EI}{R} = \frac{\pi r^4 ME}{4} \left(\frac{y''}{(1+y'^2)^{\frac{3}{2}}} \right) = F(L-l)$$

Отсюда:

$$y'' = \frac{4F(L-l)(1+y'^2)^{\frac{3}{2}}}{\pi r^4 ME}$$

Получили дифференциальное уравнение второго порядка, которое придётся решить численно.

Сделаем замену:

$$y' = \xi$$

$$\xi' = \frac{4F(L-l)(1+\xi^2)^{\frac{3}{2}}}{\pi r^4 ME}$$

Имеем уравнение вида:

$$y' = f(x, y)$$

Применим для расчёта метод Рунге-Кутты 4-го порядка. Разностная схема:

$$\left\{ \begin{array}{l} x_{i+1} = x_i + h \\ k_1 = hF(x_i, y_i) \\ k_2 = hF\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_1}{2}\right) \\ k_3 = hF\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_2}{2}\right) \\ k_4 = hF(x_i + h, y_i + k_3) \\ y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4), \quad i = \overline{n} \end{array} \right.$$

При реализации численного расчета нанотрубка разбивается на кластеры, для каждого из которых рассчитывается кинетическая энергия и потенциальная энергия электрон-электронного взаимодействия. Или же более точная модель для расчётов, <http://sntbul.bmstu.ru/doc/566136.html>

которую можно применять при расчётах процессов деформации и разрушения. В качестве потенциала взаимодействия между атомами нанотрубки был выбран следующий потенциал [2][3]:

$$U(r_{ij}, \theta_{ijk}, \phi_{ijkl}) = K_{Cr}(\xi_{ij} - 1)^2 + \frac{1}{2} K_{C\theta} (\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_c)^2 + \frac{1}{2} K_{C\phi} (1 - \cos(2\phi_{ijkl})) \quad (7)$$

$$\xi_{ij} = e^{-\gamma(r_{ij} - r_c)}$$

$$K_{Cr} = 478.9 \text{ КДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-2}$$

$$K_{C\theta} = 562.2 \text{ КДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$K_{C\phi} = 25.12 \text{ КДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\theta_c = 120.00^\circ$$

$$\gamma = 2.1867 \cdot \text{\AA}^{-1}$$

где первое слагаемое в формуле (7) – потенциал Морзе, второе – угловой потенциал и третье – изгибный потенциал.

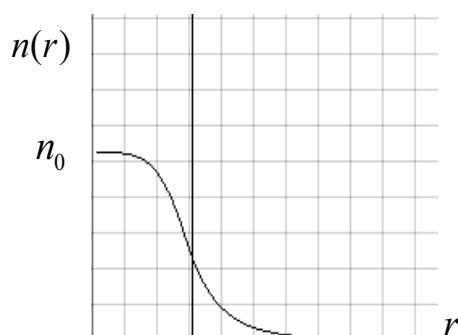


Рис. 2. График зависимости плотности от расстояния до оси трубки.

Вертикальная черта соответствует значению радиуса трубки. Диаметр трубки 1 нм. Полученные результаты могут быть полезны при дальнейшем исследовании процессов деформации нанотрубок и системы из них.

Список литературы

1. С.Лундквист, Н.Марч. Теория неоднородного электронного газа. Springer-Москва.:Изд-во Мир, 1987. 399 с.
2. J. H. Walthery, R. Jaffe, T. Halicioglu, P. Koumoutsakos. Molecular dynamics simulations of carbon nanotubes in water. 2000.

3. Rappe, A. K., Casewit, C. J., Colwell, K. S., Goddard III, W. A. & Skiff, W. M. 1992 UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. J. Am. Chem. Soc. 114, 10024-10035.
4. Parr R., Yang W. Density functional theory of atoms and molecules. Oxford. 1989. 338 c.