

SZAKMAI ZÁRÓJELENTÉS

Témavezető neve..... Dr. Kürti Jenő.....

A téma címe..... Fullerének és szén nanocsövek elméleti vizsgálata

A kutatás időtartama: 2002 – 2005 A támogatás összege: 4000 eFt

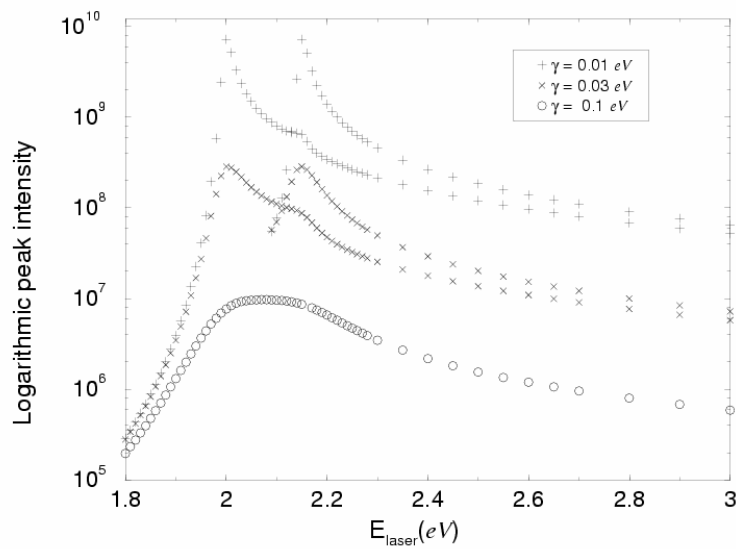
A) A KUTATÁS CÉLJA

Korábbi kutatásaink során bizonyos tapasztalatra tettünk szert szén nanoszerkezetek sűrűségfüggő (DFT) módszerrel történő vizsgálatában. Ennek további kamatoztatását tűztük ki célul szén nanocsövek illetve szén nanocsöveket tartalmazó rendszerek rezgési és elektromos tulajdonságainak meghatározásában. Munkánkat kísérleti csoportokkal való szoros együttműködésben terveztük. Legfontosabb partnerem hosszú ideje Hans Kuzmány professzor a Bécsi Tudományegyetemen. Az ő csoportja nemzetközileg elismert a fullerének és szén nanocsövek Raman vizsgálata terén. Számításainkkal elsősorban az ilyen rendszerek Raman spektrumainak értelmezését kívántuk elősegíteni.

B) EREDMÉNYEK**I) A rendezetlenség által keltett D-sáv vizsgálata szén nanocsövek Raman spektrumában**

Az egyfalú szén nanocsövek Raman spektrumában megfigyelhető, a rendezetlenség (disorder) által keltett ún. D sávra vonatkozóan végeztünk kiterjedt és szisztematikus számításokat, szorosan kapcsolódva a Bécsi Egyetemen Kuzmány professzor csoportja által végzett mérésekhez. Ezen sávok pozíciójának a gerjesztő lézer frekvenciájának függvényében mutatott anomális diszperzióját (a frekvenciával arányos eltolódás + arra ráülő szabálytalan oszcilláció) az irodalomban elsőként sikerült értelmeznünk a kettős rezonancia effektus és az állapotsűrűségben lévő Van Hove szingularitások együttes figyelembevételével. Ezt „hármass rezonanciának” (triple resonance) neveztük el. Ugyanezen eljárás segítségével szintén elsőként sikerült értelmeznünk a Stokes illetve anti-Stokes sávok közötti különbségeket. A kísérletek szerint a D sávban finomszerkezet figyelhető meg. A finomszerkezetet sikerült számításokkal reprodukálnunk. Megmutattuk, hogy a finomszerkezetet három tényező határozza meg: a fonon-diszperzióban megjelenő „háromfogású torzulásnak” (trigonal warping), az átmérőeloszlás és – mint a legfontosabb – a Van Hove szingularitások miatti rezonancia. Ezekről az eredményekről a témavezető plenáris előadáson számolt be a legjelentősebb Raman világkonferencián (XVIII. International Conference on Raman Spectroscopy, Budapest).

Az irodalomban egy időben vita volt arról, hogy mennyire jelentős a Van Hove szingularitások szerepe a szén nanocsövek D sávjának intenzitásában. Egy modellrendszerre (egydimenziós félvezető rendszer, kvadratikus elektron- és fonon-diszperzióval) a perturbációs képletek egzakt integrálásával megmutattuk, hogy az intenzitás jelentősen megnő, ha vagy a bejövő, vagy a kimenő foton rezonanciában van valamelyik Van Hove szingularitások közötti átmenettel (1. ábra).

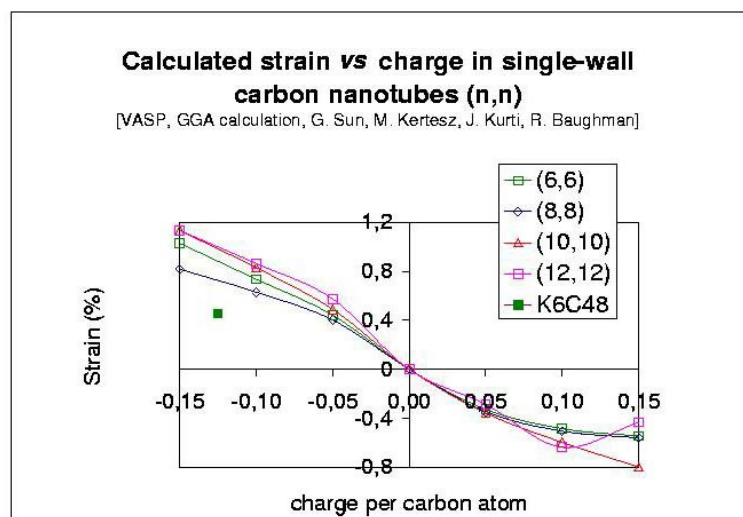


1. ábra A D sáv intenzitásának (logaritmikus skála!) a gerjesztő lézer foton-energiájától való függése, három különböző csillapítási paraméterre. A két csúcs a bejövő ill. kimenő rezonanciának felel meg [19].

Az eredményekről nemzetközi konferenciákon illetve tudományos folyóiratokban közölt cikkekben [1, 2, 5, 13, 14, 19] számoltunk be.

II) Elektromos töltés hatása *transz*-poliacetilén, grafit és szén nanocsövek geometriájára

Egyfalú szén nanocsövek illetve *transz*-poliacetilén geometriai paramétereinek elektromos töltés hatására történő változását vizsgáltuk elméleti módszerekkel. A kísérletekkel nagyon jó egyezésben lévő eredményeket sűrűségfüggő (DFT) módszerrel értük el, amihez a VASP (Vienna ab initio Simulation Package) programot használtuk (síkhullámokkal, ultraszoft peszeudopotenciálokkal, gradiens korrekcióval). A programot kissé módosítva alkalmassá tettük az *egydimenziós* periodicitás kezelésére, ami jelentős számítási idő megtakarítást tett lehetővé. Megmutattuk, hogy az elemi cella hossza aszimmetrikusan változik a rávitt elektromos töltés függvényében: mind a poliacetilén láncok, mind a szén nanocsövek negatív töltés hatására megnyúlnak, pozitív töltés hatására viszont megrövidülnek (lásd 2. ábra)! A változás nagyjából lineáris mintegy ± 0.05 elektron per szén atom töltésig. Az eredmények fontos motivációját adták az amerikai kollégák által végzett ún. „mesterséges izom” kutatásoknak.



2. ábra Egyfalú szén nanocsövek relatív megnyúlása a rávitt töltés függvényében [4].

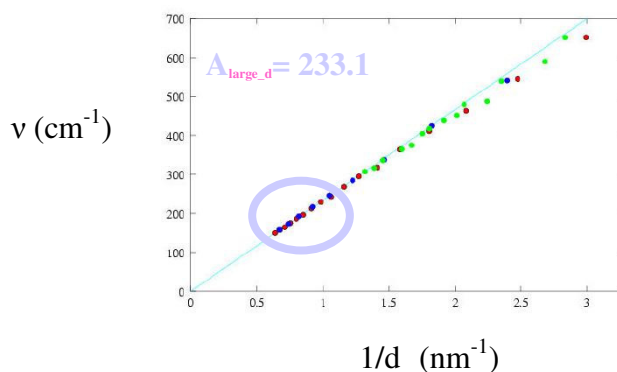
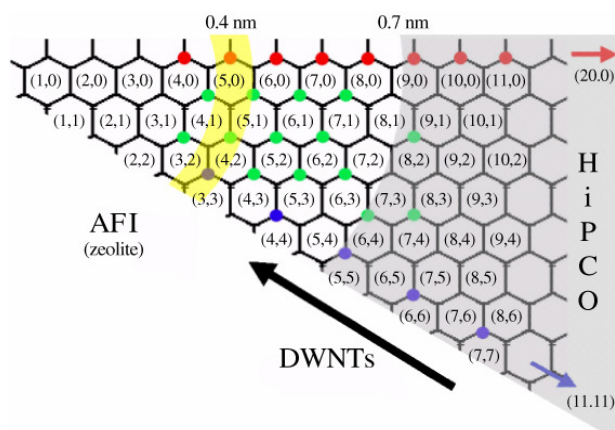
Magának a VASP módszernek a tesztelésére kiegészítő számolásokat végeztünk és megmutattuk, hogy az eredetileg három dimenzióban periodikus rendszerek vizsgálatára kifejlesztett módszer meglepően jó eredményeket ad kis molekulákra is.

DFT módszerrel megvizsgáltuk interkalált grafitra is a töltés hatására bekövetkező geometriai változásokat. Megmutattuk – egyebek mellett azt is – hogy az ellenionok explicit figyelembevételével, valamint az átlagolt ú.n. „jellium” modellel kapott eredmények meglepően jó egyezésben vannak egymással.

Az eredményekről nemzetközi konferenciákon illetve tudományos folyóiratokban közölt cikkekben [3, 4, 10, 11, 12] számoltunk be.

III) Kis átmérőjű szén nanocsövek geometriája, rezgési- és elektronszerkezete

Talán a legfontosabb elméleti vizsgálataink a kis átmérőjű szén nanocsövekre vonatkoztak. Sűrűségfüggő (DFT) módszerrel szisztematikus vizsgálatokat végeztünk a lehetséges legkisebb átmérőjű egyfalú szén nanocsövek geometriájára, elektromos sáv szerkezetére és az ú.n. lélegző rezgési módusára (RBM) vonatkozóan. A számításokat LDA közelítésben a Vienna ab initio simulation package (VASP) segítségével végeztük. A számítások 40 különböző nanocsőre történtek (3. ábra bal oldali része), közöttük 14 királis cső volt, amelyekre vonatkozó ilyen magas szintű számolások alig találhatók az irodalomban. Megállapítottuk, hogy a kis átmérőjű csövek tulajdonságai jelentős eltéréseket mutatnak a grafitból kiinduló, a görbületi hatásokat elhanyagoló, szokásos, ú.n. zónahajtogatásos módszerrel kapható eredményekhez képest. A kötéshosszak és kötőszögek többé nem egyformák; a lélegző módus frekvenciája csak a nagyobb átmérők esetén követi a szokásos, az átmérő inverzével arányos viselkedést, kis átmérőkre az RBM rezgési frekvencia egyre jelentősebb és kiralitásfüggő „lángulást” mutat (3. ábra jobb oldali része). Megállapítottuk, hogy a sáv szerkezet kis átmérőkre már nem követi a grafit sáv szerkezetének zónahajtogatásából (zone folding – ZF) kapható egyszerű szabályt arra vonatkozóan, hogy mely csövek fémesek, melyek félvezetők. Az átmérő csökkenésével a ZF-szigetelő csövek tiltott sávja eleinte növekszik, azonban az átlagos $1/d$ szerinti viselkedés körül ingadozást mutat. Megmutattuk, hogy az ingadozás („buckling”) a diszperziós reláció anizotrópiájának, az ún. háromfogású torzulásnak („trigonal warping”) a következménye. Fontos eredmény, hogy a DFT-ből kapott torzulás nagyobb, mint amit az egyszerű tight binding (TB) közelítés jósol. Ennek következtében a DFT-vel kapott ingadozás nagyobb, előjele pedig ellentétes az egyszerű TB-ből kaphatóhoz képest. A gap értéke nem nő $\approx 1\text{eV}$ fölé, hanem $d \approx 0.8\text{nm}$ alatt elkezdi csökkenni. A nagyon kis átmérőjű ZF-félvezető csövek fémessé válnak a nagy görbület okozta szigma-pi keveredés miatt. Ezzel szemben, a nagy görbületű ZF-fémes csöveknél egy kis másodlagos gap nyílik ($< 0.15\text{eV}$). A másodlagos gap átmérőfüggésében az $1/d^2$ -es tag mellett egy $1/d^4$ -es korrekció is megjelenik. Egyedül a karosszék („armchair”) csövek maradnak fémesek a legkisebb átmérőig ($d \approx 0.4\text{nm}$). A karosszék csövek Fermi-hullámszáma azonban kisebb a ZF közelítésből adódó „ideális” ($2\pi/3$) értéknél. Az eltérés nő a kisebb átmérők felé, tisztán $1/d^2$ -es függést mutatva.



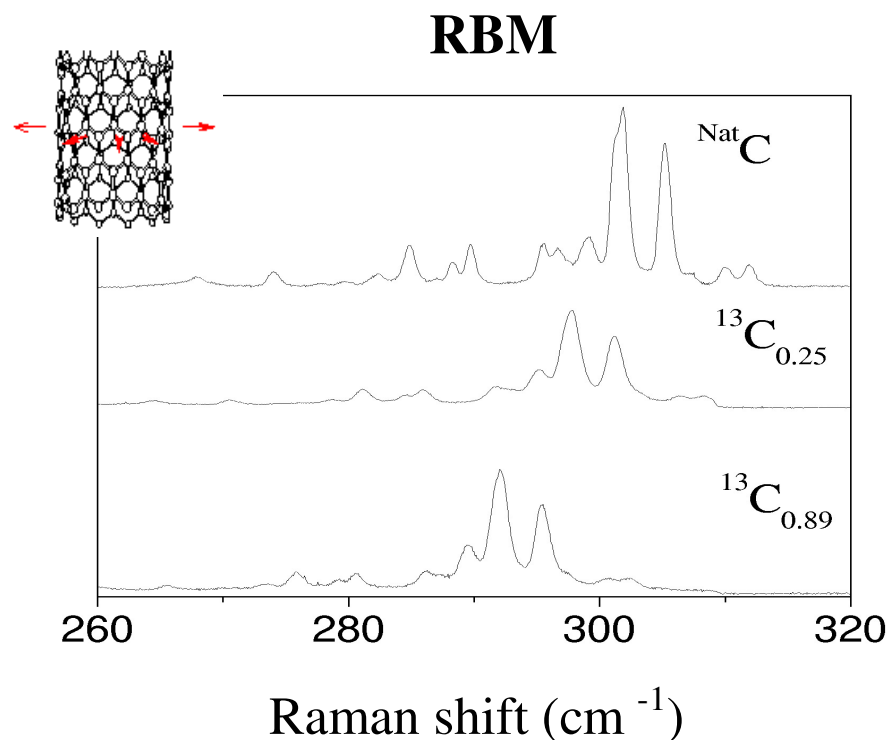
3. ábra Az általunk DFT-vel vizsgált 40 különböző kis átmérőjű egyfalú szén nanocső (bal oldal) [8]. Ugyanezen nanocsövek lélegző Raman módusa (RBM) frekvenciájának átmérőfüggése (jobb oldal) [16]. Jól látható, hogy kis átmérőkre a viselkedés eltér az egyszerű $1/d$ függéstől.

Az eredményekről nemzetközi konferenciákon illetve tudományos folyóiratokban közölt cikkekben [7, 8, 15, 16, 17, 18] számoltunk be.

IV) Kettősfalú szén nanocsövek

Fontos eredmények születtek a Bécsi Tudományegyetemen Hans Kuzmany professzor csoportjával való együttműködésből. Ennek keretében a C_{60} -nal töltött egyfalú szén nanocsövek (borsók, peapods) megfelelő hőkezelésével előállított kettősfalú nanocsöveken végzett Raman mérések értelmezését segítő számításokat végeztünk. A kombinált kísérleti/elméleti munka eredményeképpen megállapítottuk, hogy a szén nanocső belseje nagymértékben hibamentes, perturbálatlan „reakcióterek” tekinthető. A lélegző módus (RBM) gondos kísérleti és elméleti analízisével lehetővé vált a szén nanocsövek ún. kiralitási vektorának a meghatározása, ami jelentős lépés lehet a nanocsövek jövőbeli, tudatosan célzott alkalmazásai szempontjából.

Elkezdjük a vizsgálatokat egy újabb területen is: a lélegző módus (RBM) frekvencioszlását számoltuk ^{13}C izotóppal dúsított szén nanocső rendszerekre. A kísérletek szerint dúsítás hatására a Raman spektrum a belső csöveknek megfelelő átmérőtartományban megváltozik (4. ábra), a külső csöveknek megfelelő átmérőtartományban viszont nem. Az eltolódások, és különösen az inhomogén kiszélesedések magyarázatára DFT számolásokat végeztünk a Hess-mátrix meghatározására. A számítások nagy szupercellákra történtek. Az erőállandók ismeretében a tömegeket véletlenszerűen változtattuk és az így kapott dinamikus mátrixokat diagonalizáltuk. Az eloszlás átlagértékének és szórásának meghatározásával sikerült értelmeznünk a kísérleti eredményeket.

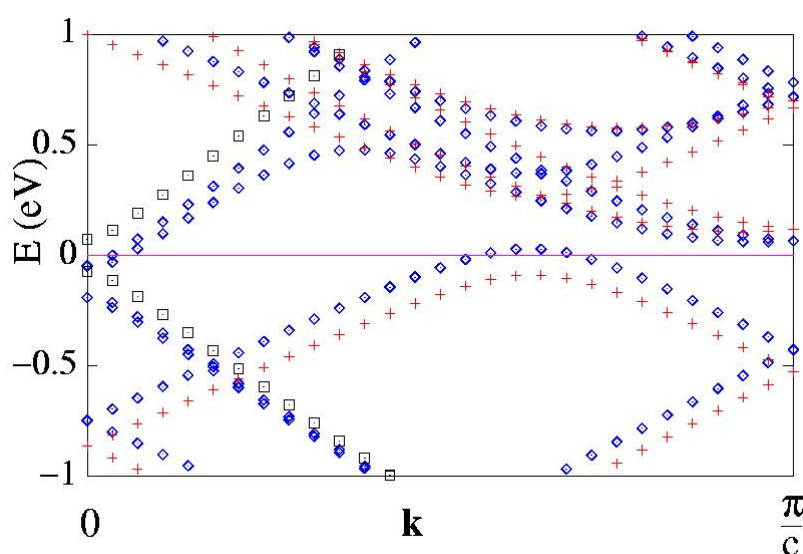


4. ábra Természetes és ^{13}C -mal dúsított kettősfalú szén nanocsövek Raman spektruma a lélegző módus (RBM) tartományában, 676 nm-es gerjesztéssel mérve [21].

Az eredményekről nemzetközi konferenciákon illetve tudományos folyóiratokban közölt cikkekben [6, 9, 21, 22, 25, 26] számoltunk be.

V) Szén nanocsőbe ágyazott lineáris szénlánc

Nemrégiben elektronmikroszkópos felvételek valamint Raman spektrumok alapján felfedezték, hogy előfordul, amikor többfalú szén nanocsőek belsejében, középen egy hosszú lineáris szénlánc található. A kísérletek helyes értelmezése céljából DFT számításokkal kezdtük vizsgálni a geometriai illetve elektronszerkezeti tulajdonságait az olyan összetett rendszereknek, ahol valamilyen egyfalú szén nanocső közepén egy lineáris szénlánc húzódik. Ez a szénlánc úgy tekinthető, mint a „lehető legkisebb átmérőjű belső cső”. Egy izolált lineáris szénlánc Peierls torzulást szenved, és ennek következtében szigetelővé (félvezetővé) válik. A számításaink eredményeképpen megállapítottuk, hogy az összetett rendszerben csekély mértékű töltésátvitel következik be, és ennek illetve a két alrendszer pályái közötti gyenge hibridizációnak a következtében megszűnik a Peierls torzulás. Meglepő módon még olyan összetett rendszer is fémessé tud válni, amelynek mindkét alrendszere külön-külön félvezető lenne (lásd pl. az 5. ábrát). Nyitott kérdés még, hogy van vajon ehhez hasonló effektus okozza-e a kettősfalú szén nanocsőek NMR-rel megfigyelt fémességét is. Kezdeti eredményeket értünk el a végtelen lineáris szénlánc Raman spektrumának számításában is. Ezeket a vizsgálatokat is folytatni kívánjuk.



5. ábra Lineáris szénláncot tartalmazó (7,1) királis egyfalú szén nanocső együttes rendszerének sávszerkezete. (Az ábrán a Fermi-szint energiája nullába tolva.) [20].

Az eredményekről nemzetközi konferenciákon illetve tudományos folyóiratokban közölt cikkekben [20, 23, 24] számoltunk be.

A kutatás részben nemzetközi együttműködésben folyt: Prof. Hans Kuzmany kísérleti csoportjával (Universität Wien, Ausztria), illetve prof. Miklos Kertesz elméleti csoportjával (Georgetown University, Washington, USA).

Az OTKA témában 1 PhD értekezés készült (Zólyomi Viktor, védés: 2005).

Az OTKA T038014 nyilvántartási szám feltüntetésével írásban megjelent publikációk száma: 26, ebből **18** impact faktoralal rendelkező folyóiratban (kumulatív impact faktor = **62,17**), illetve **8** AIP konferencia kiadványban. A folyóiratcikkekre eddig kapott független hivatkozások száma: **190**.

Budapest, 2006. október 1.

.....
Témavezető aláírása
Kürti Jenő