

Szén nanocsövek közötti kölcsönhatások

KŐHALMI Dóra, LÁZÁR Armand, SZABADOS Ágnes és SURJÁN Péter*
Eötvös Loránd Tudományegyetem, Elméleti Kémia Tanszék, 1518 Budapest 112, Pf. 32

1. Bevezetés

Két kvantumkémiai rendszer ΔE kölcsönhatási energiáját az ún. szupermolekula módszerrel egyszerű különbségképzéssel számíthatjuk ki:

$$\Delta E = E_{AB} - E_A - E_B, \quad (1)$$

ahol E_A ill. E_B az izolált A ill. B alrendszerek energiája, E_{AB} pedig az összetett rendszer energiája. Hasonló képleteket írhatunk fel több mint két kölcsönható alrendszer esetére.

A fenti kölcsönhatási energia többféle, egymástól fizikai ill. kémiai szempontból jelentősen különböző komponensre bontható. Ha az alrendszerek töltöttek, a Coulomb-kölcsönhatás dominál, amely a távolság reciprokával csökken, tehát igen hosszú hatótávolságú^a. Ha semleges rendszerekkel foglalkozunk (ebben a cikkben ezt tesszük), az elektrosztatikus jellegű kölcsönhatások közül csak magasabb multipól kölcsönhatások lépnek fel, amelyek gyorsan lecsengenek a távolsággal (a dipól-dipól kölcsönhatás pl. a távolság harmadik hatványával csökken).

Az elektrosztatikus kölcsönhatások jó közelítéssel leírhatók egyelektron modellekkel (pl. a Hartree-Fock modellel¹). Vannak azonban olyan effektusok, amelyekről csak az elektronrendszer korrelált mozgásának figyelembevételével tudunk számot adni. Ilyen pl. a diszperzió, amely szemléletesen szólva abból származik, hogy az egyik rendszer elektronsűrűségének fluktuációja (ami dipólmomentum-fluktuációt jelent) pillanatnyi dipólmomentumot indukál a másik rendszerben, s ezek a pillanatnyi dipólusok vonzák egymást. Ez a kölcsönhatás a távolság hatodik hatványával csökken.

Az (1) formula elvben mindezen kölcsönhatásokat tartalmazza, feltéve, hogy a benne szereplő mennyiségeket elegendő pontossággal számítottuk ki. A gyakorlatban a formula alkalmazása feltételezi, hogy az energia kiszámítását mind az izolált, mind az összetett rendszerre el tudjuk végezni.

Ebben a dolgozatban azzal az esettel foglalkozunk, amelyben a vizsgált rendszerek olyan nagyok, hogy az izolált rendszerek energiája még kiszámítható, de az összetett

rendszeré már nem. Tegyük fel például, hogy akkora komputerrel rendelkezünk, amely – egy bizonyos kvantumkémiai módszert alkalmazva – mondjuk 3000 atomot képes befogadni. Ekkor két, egyenként 2000 atomból álló nanocső darab külön-külön még befér a gépünkbe, de a 4000 atomból álló összetett rendszert már nem tudjuk tárgyalni.

Ilyenkor lehet segítségünkre a kvantummechanikában széles körben alkalmazott közelítő eljárás, a Rayleigh-Schrödinger féle perturbációszámítás¹. Ennek alapján két rendszer kölcsönhatási energiájára egyelektron közelítésben az alábbi másodrendű becslés adódik:

$$\Delta E^{(2)} = - \sum_{i \in A} \sum_{k \in B} \frac{W_{ik} W_{ki}}{\epsilon_k - \epsilon_i} + \{ \text{ugyanaz } A \text{ és } B \text{ felcserélve} \}, \quad (2)$$

ahol i betöltött, k pedig virtuális molekulapályát jelöl, ezek energiái ϵ_i és ϵ_k , W_{ik} pedig a kölcsönhatás mátrixeleme. Látható, hogy a másodrendű kölcsönhatási energia kiszámításához elegendő az izolált A és B rendszerek molekulapályáinak, ezek energiáinak, valamint a kölcsönhatási operátornak az ismerete.

A fenti képlet akkor ad jó eredményt, ha a számlálóban szereplő W_{ik} mátrixelemek kicsik, a nevezőben lévő $\epsilon_k - \epsilon_i$ energiakülönbségek pedig elég nagyok. Az első feltétel gyakran teljesül, a nanocső-nanocső kölcsönhatások esetében mindenképpen ez a helyzet. Gond lehet azonban az energianevezőkkel. Ha a kölcsönhatásban résztvevő mindkét nanocső fémes, a Fermi-nívó közelébe eső energiaszintek különbsége rendkívül kicsi szám, így a fenti képlet alkalmazhatatlanná válik. Az alábbiakban megvizsgáljuk, hogy az igen kicsiny, de nemzérus^b energianevezők jelenléte esetén milyen lehetőségünk van a kölcsönhatási energia kiszámítására. Hangsúlyozzuk, hogy a kvantumkémia standard fegyvertára ennek a problémának a megoldására nem kínál lehetőséget.

A bevezetés lezárásaképpen szóljunk néhány szót a dolgozatban ismertetett munka háttéréről. Látni fogjuk, hogy egyszerű, gyakorlati feladatok – mint pl. két nanocső kölcsönhatási energiájának kiszámítása – igen könnyen vetnek fel olyan problémákat, amelyek *nem oldhatóak meg korábbról ismert, standard módszerekkel*. Ezért vagy elméleti jellegű alapkutatósi feladatot kell elvégeznünk, vagy olyan, korábban mások által megoldott

*Tel.: 209-0555/1632, Fax: 209-0602,
e-mail: surjan@chem.elte.hu

^aGondoljunk pl. arra, hogy egy tekintélyes, 100 atomi egységnyi távolságban (amely mintegy 50 Å-nek felel meg), két elektron közti elektrosztatikus kölcsönhatás 0.01 atomi egység nagyságrendű, ami több, mint 6 kcal/mol, tehát semmiképpen sem elhanyagolható mennyiség.

^bA pontosan 0 energianevezők esete a standard degenerált perturbációszámítás segítségével tárgyalható.

feladat eredményeit kell felhasználnunk, amelyet nem a mi problémánk inspirált, hanem más okból, esetleg pusztán kíváncsiságból hajtottak végre. Ez a tapasztalat nagyon általános, nem csak a mi problémánkra jellemző: Röntgen sem fedezte volna fel a róla elnevezett sugarakat, ha valaki azt a feladatot adja neki, hogy világítsa át az emberi testet... Érdemes erre gondolni olyankor, amikor az alap kutatás fontosságát megkérdőjelező kijelentéseket hallunk.

2. A modell

Nanorendszerek közti kölcsönhatások leírása céljából tekintünk az alábbi modellt. Mindvégig feltételezzük, hogy az egymással kölcsönható csoportok kémiai szempontból konjugált rendszereknek tekinthetők. Ezek közül is ebben a cikkben kizárólag szén atomokból álló rendszerekkel foglalkozunk.

- Az izolált alrendszereket elsőszomszéd közelítésben, egyelektron modellben írjuk le. Minden atomon csak egyetlen elektron hatását vesszük figyelembe, és egyetlen bázisfüggvényt választunk. Ez a függvény egy, a konjugált rendszer felületére merőleges orientációjú $2p$ típusú atompálya. Ha az elektron-kölcsönhatás explicit figyelembevétele elkerülhető, maradhatunk az általánosított Hückel modell mellett^c. Ellenkező esetben az atomokon, esetleg a szomszédos atomok között figyelembe kellene vennünk az elektronok taszítását (Hubbard vagy kiterjesztett Hubbard modell).
- Az alrendszerek közötti vonzó jellegű elektrosztatikus kölcsönhatások, a penetráció, a kinetikus kölcsönhatás átlagos leírását a Hamilton mátrix megfelelő helyére írt távolság- és orientációfüggő taggal vesszük figyelembe:

$$t_{\mu\nu} = t_0 S_{\mu\nu} . \quad (3)$$

Itt $S_{\mu\nu}$ a μ és ν indexekkel jelölt atomokon centrált $2p_z$ pályák átfedési integrálja. A kölcsönhatás amplitúdóját skálázó t_0 konstans a modell paramétere. Egy másik paraméter az $S_{\mu\nu}$ integrálok kiszámításához szükséges, a $2p_z$ pályák alakját meghatározó ún. Slater-exponens. Ezeket pontosabb számítások alapján vagy kísérleti adatokat felhasználva, illesztéssel határozzuk meg.

- A rövid hatótávolságú átfedési taszítás és a vonzó jellegű diszperziós kölcsönhatás leírására egy Lennard-Jones típusú 6-12-es (van der Waals) potenciált vezetünk be.

^cAz általánosítás szó itt arra utal, hogy az alrendszerek nem feltétlenül sők alkotúak, mint azt az eredeti Hückel elmélet feltételezi.

A fenti modell alapján az elvégzendő feladat elvileg az volna, hogy a teljes nanorendszer Hamilton mátrixát felépítjük és diagonalizáljuk, és az energiát mint a betöltött molekulapályák energiáinak összegét számítjuk ki. Ehhez az energiához additív korrekcióképpen adjuk hozzá a van der Waals energiát. Ennek a feladatnak a legnehezebb része a Hamilton mátrix diagonalizálása. Ha a nanorendszer mérete túl nagy, ez lehetetlenné válik, mert a számítás memóriagénye a mátrix méretével négyzetesen, az elvégzendő műveletek száma pedig köbösen növekszik. Ilyenkor siet segítségünkre a perturbációszámítás, amely szerint a kölcsönhatási energiát másodrendű közelítésben a (2) egyenlet adja meg. Ha ezt a formulát használjuk, nincs szükség a teljes Hamilton mátrix diagonalizálására, mert a Hückel problémát elegendő a kisebb méretű, izolált alrendszerekre megoldani.

3. A Laplace-transzformáció alkalmazása perturbációs korrekciók számítására

A (2) képlet alkalmazásának a bevezetőben említett elvi probléma mellett számítástechnikai szempontból is van hátránya, t.i. hogy a számlálóban szereplő W_{ik} mátrix nem ritka. Ennek oka, hogy a kanonikus molekulapályák – amikre az i és k indexek utalnak – delokalizáltak: általában kiterjednek az egész nanorendszerre. Ezzel szemben a (3) egyenletben szereplő, atompályákra vonatkozó eredeti kölcsönhatási mátrix – mivel elemei az atomok közti távolsággal exponenciálisan lecsengenek – igen ritka. Ha azonban a (2) formulát az atompálya bázisra visszatranszformáljuk – vagyis behelyettesítjük, hogy az i -edik molekulapálya a μ atompályák $C_{\mu i}$ -vel súlyozott lineáris kombinációja – az alábbi képletre jutunk:

$$\Delta E^{(2)} = - \sum_{\mu\lambda \in A} \sum_{\nu\sigma \in B} t_{\mu\nu} t_{\lambda\sigma} \sum_{i \in A} \sum_{k \in B} \frac{C_{\mu i} C_{\lambda i} C_{\nu k} C_{\sigma k}}{\epsilon_k - \epsilon_i} \quad (4)$$

$$+ \{ \text{ugyanaz } A \text{ és } B \text{ felcserélve} \}.$$

Ez, a ritka t mátrix megjelenése ellenére, azért nem előnyös, mert az i és k indexekre az $\epsilon_k - \epsilon_i$ energianevezők miatt nem lehet külön-külön felösszegezni. Ezen a problémán Almlöf javaslata nyomán² egy integrál bevezetése árán segíthetünk. Írjuk a nevezőt

$$\frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_i} = \int_0^{\infty} e^{-(\epsilon_k - \epsilon_i)s} ds \quad (5)$$

alakba! Ez a formula tulajdonképp nem más, mint az azonosan egy függvény Laplace-transzformáltja. Ebben az alakban a jobb oldalon álló integrandus az i és k indexekben faktorizálódik, ezekre az integrál elvégzése előtt

egymástól függetlenül fel lehet összegezni. A Laplace-transzformáció bevezetésével a kölcsönhatási energiát az

$$\Delta E^{(2)} = - \int_0^{\infty} \Delta \tilde{E}^{(2)}(s) ds \quad (6)$$

integrál adja, ahol az integrandus a

$$\Delta E^{(2)}(s) = \sum_{\mu \in A} \sum_{\sigma \in B} (t f^v(s))_{\mu\sigma} (f^o(s)t)_{\mu\sigma} \quad (7)$$

+ { ugyanez A és B felcserélve }

képlettel számolható, a molekulapályákra futó összegzést tartalmazó, energia-súlyozott sűrűségmátrixok³:

$$f_{\nu\sigma}^v(s) = \sum_k C_{\nu k} e^{-\varepsilon_k s} C_{\sigma k}$$

$$f_{\mu\lambda}^o(s) = \sum_i C_{\mu i} e^{\varepsilon_i s} C_{\lambda i} .$$

Ezen a ponton érdemes összefoglalni, hogy mi a (6) kifejezés programozás-technikai előnye és hátránya a (2)-höz képest. A programozás során természetesen ki szeretnénk használni a t mátrix ritkaságát, ezért az összegzéseket végző ciklusokat, hacsak lehet, úgy szervezzük, hogy a t mátrix indexei helyett csupán azokat a $\mu\nu$ index párosokat kezeljük, amikre $t_{\mu\nu}$ nem nulla^d. Az itt következő megfontolás kedvéért tegyük fel, hogy két, egyenként N_A atomos rendszer kölcsönhatását szeretnénk számolni, a t mátrix pedig meglehetősen ritka, a nemnulla $t_{\mu\nu}$ mátrixelemek száma N_A^2 helyett csak N_A .

A (2) képlet programozásához először a

$$W_{ik} = \sum_{\mu} C_{\mu i} \sum_{\nu} C_{\nu k} t_{\mu\nu} \quad (8)$$

formula szerint a t mátrixból elő kell állítanunk a W_{ik} mátrixelemeket. Ehhez úgy a legcélszerűbb eljárni, hogy először minden μ -re és minden k -ra elvégezzük a ν -re futó összegzést, majd ezután egy következő lépésben hajtjuk végre a μ -re futó összegzést minden i és minden k indexre. Az első lépéshez szükséges számítási idő $N_A N_\nu$ -vel arányos, ahol N_ν a virtuális molekulapályák száma. Látható, hogy itt tudtuk kihasználni a t mátrix ritka voltát. A második lépés számítási időigénye $N_A N_\nu N_o$ -val arányos, ahol N_o a betöltött molekulapályák száma. Végül, az így előállt W_{ik} mátrixelemekkel a (2) képlet kiszámításához szükséges idő csupán $N_o N_\nu$ -vel arányos, ez a lépés az előző kettő mellett elhanyagolható. A (2) formula kiszámításának a leglassabb lépése tehát a második lépés, durva becsléssel azt mondhatjuk, hogy a (2) formula számítási időigénye a bázisfüggvények számának harmadik hatványával skálázódik. Kétszer nagyobb rendszert véve például nyolcszor hosszabb ideig számol a komputer.

Vizsgáljuk meg ugyanebből a szemszögből a (7) képletet! Ehhez szükség van a t és az f mátrixok szorzatainak

^dprecízebben: amikre $t_{\mu\nu}$ abszolút értéke egy előre meghatározott küszöbérték fölé esik.

elkészítésére. Egy-egy szorzás számításiigénye $N_A N_A$ -val arányos, kihasználva a t mátrix ritkaságát. Az így kapott mátrixok spurját kell képeznünk, ez a lépés újra $N_A N_A$ -val arányos időt igényel. Eddig tehát durva becsléssel négyzetesen skálázódik a számítási időigény, ez jóval előnyösebbnek látszik korábbi harmadik hatványnál. Figyelmem kívül hagytuk azonban az f mátrixok felépítésének időigényét, holott ennél a képletnél ez a leglassabb lépés. Az f^v mátrix felépítésének időigénye például $N_A N_A N_\nu$ -vel, durván szólva a bázisfüggvények számának harmadik hatványával arányos. Úgy látszik tehát, hogy semmit sem nyertünk a (2) formulához képest. A (7) képletnek azonban egy további előnye, hogy a leglassabb lépés – az f mátrixok felépítése – nem függ t -től, csupán az izolált alrendszerekre vonatkozó mennyiségeket tartalmaz. Ezért, ha az alrendszereket mereven tartva szeretnénk a kölcsönhatási energia hiperfelületet (pl. nanocső forgása egy grafit sík felett) feltérképezni, a köbös lépést csupán egyetlen egyszer kell elvégeznünk. Így a Laplace-transzformációt alkalmazó képlettel mégis nyerünk egy nagyságrendet, hiszen minden egyes újabb relatív elhelyezkedésnél csupán a bázisfüggvények számának négyzetével arányos a számítás időigénye^e.

A Laplace-transzformáció bevezetésének hátránya ugyanakkor, hogy a (6) numerikus integrált el kell végeznünk, a (7) képletet ezért olyan sok s pontban ki kell számolnunk amennyi az integrál kellően pontos közelítéséhez elegendő. Tapasztalataink szerint 8-10 s pont felvételével kellően pontos eredményeket kapunk olyan egyszerű integrálszámító formula segítségével is, mint a Simpson-szabály.

4. Fémcső nanorendszerek tárgyalása

Kis kölcsönhatások perturbációs számítással való leírásakor mindig ügyelni kell arra, hogy a perturbációs közelítés értelmezhetetlenné válhat, ha a perturbálatlan rendszer energianívói között vannak majdnem elfajultak. A mi esetünkben a fémcső karakterű nanocsővek esetén találkozunk ezzel a nehézséggel. Modellünkben a fémcső jelleget az mutatja, hogy a rendszer Hückel problémájának megoldásakor kapott legmagasabb energiájú betöltött molekulapálya (HOMO) és a legalacsonyabb energiájú virtuális molekulapálya (LUMO) energiája a cső hosszának növelésével egymáshoz közelít, a végtelen hosszú cső határesetében nullához tart. Ha két viszonylag hosszú fémcső kölcsönhatását a (2) képlettel szeretnénk leírni, bajba kerülünk, mert $\varepsilon_{\text{LUMO}} - \varepsilon_{\text{HOMO}} \approx 0$ miatt túlságosan nagy, fizikailag értelmetlen számot kapunk.

A nullához közeli értékű nevező okozta probléma feloldására a kvantumkémiailag sok technikát is-

^eA (7) kifejezés arra is lehetőséget ad, hogy kihasználjuk, ha az f mátrixok ritkák. Ebben az esetben a bázisfüggvények számának első hatványával, azaz lineárisan skálázódó számításiigény is elérhető.

mer. Ahogy az ilyen eljárások nagy száma sejteti, egyik sem jelent minden szempontból kielégítő megoldást. A legegyszerűbb ilyen technikák egyike, az Unsöld-approximáció szerint a nullaközeli energianevezőket a gerjesztési energiák kiátlagolásával kerüljük el. Ebben a közelítésben a (2) formula a következők szerint módosul

$$\Delta E_{\text{Unsöld}}^{(2)} = - \frac{\left(\sum_{\substack{i \in A \\ k \in B}} W_{ik} W_{ki} + \sum_{\substack{i \in B \\ k \in A}} W_{ik} W_{ki} \right)}{\Delta \varepsilon} \quad (9)$$

ahol $\Delta \varepsilon$ az átlagos, nem nulla gerjesztési energia. Az energianevezők uniformizálása elméletileg alátámasztható ugyan, de ezzel a lépéssel a Rayleigh–Schrödinger kifejezések adta számértékek pontosságából sokat veszítünk. Ennek kompenzálására érdemes az elvileg tetszőleges $\Delta \varepsilon$ számot az adott keretek között a lehető legjobb módon megválasztani. Laboratóriumunk egy korábbi eredménye⁴ szerint a

$$\Delta \varepsilon = \frac{\langle H^3 \rangle_C}{\langle H^2 \rangle_C} \quad (10)$$

formula az uniformizált energianevező egyfajta optimális választását jelenti. Itt a számlálóban ill. a nevezőben a modell Hamilton operátor harmadik ill. második úgynevezett csatolt momentuma³ szerepel, az alapállapotú determinánssal számítva. Érdekes módon a (10)-zel számított másodrendű Unsöld korrekció megegyezik az irodalomból ismert⁵ Connected Moment Expansion (CMX) második tagjával. A továbbiakban ezért CMX2 néven hivatkozunk erre a közelítésre.

Érdekes pár szóban kitérni a CMX2 formula számítási időigényére, mint azt a Laplace-transzformációt alkalmazó képlet esetén is tettük. A CMX2 formula tetszős alakot ölt, ha az atompályák bázisán írjuk fel, és a számítandó várható értékeket a sűrűségmátrixokkal fejezzük ki. Esetünkben, minthogy a nanocsövek között csak egyelektron kölcsönhatást veszünk figyelembe, csak az elsőrendű sűrűségmátrixra van szükség. Jelöljük ezt a mátrixot P -vel, és vezessük be a $\bar{P} = 2 - P$ ún. lyuk-sűrűségmátrixot. A kiszámítandó formula ezek segítségével a következő alakot ölti:

$$\Delta E_{\text{CMX2}} = - \frac{[\text{Sp}(t \bar{P} t P)]^2}{\text{Sp}(t \bar{P} h \bar{P} t P) - \text{Sp}(t \bar{P} t P h P)} \quad (11)$$

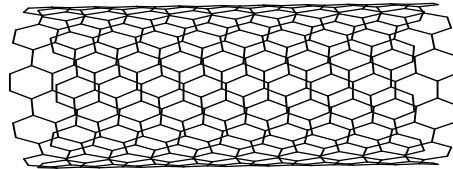
ahol t a (3) egyenletben definiált kölcsönhatási integrál, h pedig az izolált csövek Hamilton mátrixainak direkt összege. Ez a képlet jól mutatja, hogy amennyiben a benne szereplő mátrixok ritkák (azaz: a mátrixelemek túlnyomó többsége zérus), a kölcsönhatási energia rendkívül gyorsan számítható. A formulában szereplő spurok képzését ugyanis a mátrixszorzások egymás után való elvégzésével oldhatjuk meg, ritka-mátrixos technológiát alkalmazva. A számítási munka határesetben a

csöveket alkotó atomok számának lineáris függvénye.

5. Alkalmazás: Duplafalú nanocső szegmensek forgása

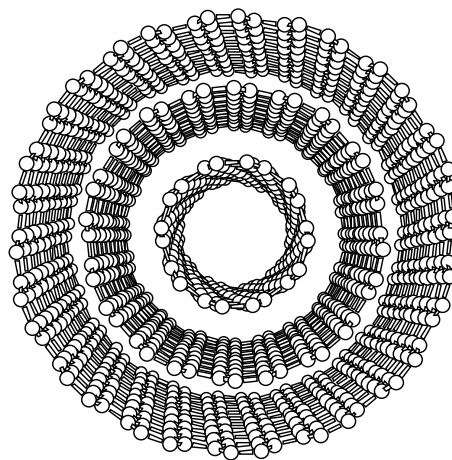
Ismeretes, hogy a szén nanocsövek gondolatban egy sík grafitréteg egy darabjának hengerré tekerésével származtathatók (1. ábra). A valóságban ezek a csövek ritkán keletkeznek egymagukban.

A kísérleti körülményektől függően vagy különböző sugarú, nagyjából koaxiális csövek ágyazódnak egymásba (2. ábra), vagy több egymás mellett párhuzamosan álló csőből ún. nanocső kötegek keletkeznek (3. ábra). Az anyag tulajdonságainak megértéséhez mindkét esetben rendkívül fontos a csövek közötti kölcsönhatások pontos leírása.



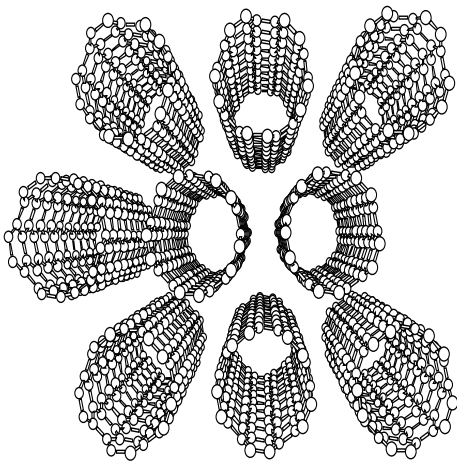
1. ábra. Szén nanocső sematikus szerkezete

Illusztrációképpen tekintsünk egy duplafalú nanocső darabot. A kisebb, mintegy 7 Å átmérőjű belső csövet egy 14 Å átmérőjű külső cső vegye körbe. A külső és belső cső fala közötti legkisebb távolság 3.5 Å, ez tipikusan a van der Waals potenciál minimuma körüli érték ezekre a rendszerekre. A dupla- és sokfalú csövek ezért energetikailag kedvezőbb képződmények lehetnek az egyszerű, egyfalú nanocsöveknél. Ez összhangban van azzal a fent említett kísérleti tapasztalattal, hogy nanocsövek laboratóriumi előállításakor ritkán keletkeznek izolált, egyfalú csövek.



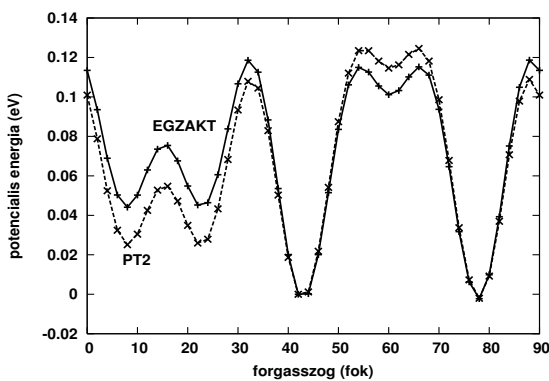
2. ábra. Többfalú nanocső sematikus szerkezete felülnézetből

Példánkban azt vizsgáljuk, milyen energetikai következménye van annak, ha a belső cső a tengelye körül elfordul, miközben a külső cső rögzített marad.



3. ábra. Nanocső kötegek

Az ilyen, és hasonló vizsgálatok arról tájékoztatnak, hogy vajon van-e kitüntetett relatív orientáció a külső és a belső fal egymáshoz képesti elhelyezkedésében, ill. hogy mekkora az elmozduláshoz szükséges energiát egy esetleges kitüntetett pozícióból. A 4. ábra a kölcsönhatási energiát ábrázolja a forgásszög függvényében, a (2) ill. (6) másodrendű Laplace-transzformációt tartalmazó módszerrel számítva.

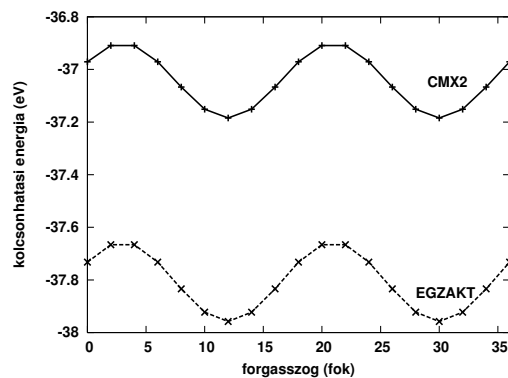


4. ábra. Duplafalú nanocső energiájának függése az egymással párhuzamos csövek relatív orientációjától. A potenciális energia 0-pontját az egzakt Hückel energiagörbe minimumában rögzítettük (szigetelő eset)

Összehasonlításképp feltüntetjük a modell pontos megoldását is, ezt mutatja az 'EGZAKT' feliratú görbe. Ez a számítás olyan nanocső párra készült, amelyek egyike sem fémes természetű, ezért az egyszerű másodrendű perturbációs képlet alkalmazása megengedett. A 4. ábrán bemutatott számok a π -elektron energia mellett az empirikus van der Waals potenciálból származó kölcsönhatási energiát is tartalmazzák. A 4. ábrából kitűnik, hogy ebben a rendszerben nincs számottevő forgási barrier: a minimum és a maximum energiájú pozíció között 0.12 eV-nyi

energiakülönbség van. Ez, minthogy modellünkben mintegy 1000 atomot vettünk figyelembe, alig egytized meV/atom energiának felel meg. Ugyanakkor érdekes megfigyelni, hogy a perturbációs formula milyen pontosan adja vissza az egzakt Hückel görbe lefutását.

Az 5. ábra szintén egy forgási energiagörbét mutat, ez alkalommal két fémes szerkezetű nanocsőből álló duplafalú csőre. Ezért a standard perturbációs képlet helyett a CMX2 átlagolást alkalmaztuk. A módszer pontosságának megítélése érdekében most nem a relatív potenciálértékeket, hanem a csőpár teljes (van der Waals taggal kiegészített) energiáját tüntettük fel. Örvedetes, hogy a viszonylag nagy abszolút értékben vett eltérés ellenére az egzakt Hückel görbe lefutását a CMX2 formula is kitűnően, szinte kvantitatív egyezéssel visszaadja. Mivel a mi szempontunkból általában olyan *energiakülönbségek* hordoznak releváns információt, mint például a rotációs barrier, valójában nincs is szükségünk az egzakt Hückel megoldás előállítására, bőven megelégedhetünk a CMX2 formulával.



5. ábra. Duplafalú nanocső teljes energiájának függése az egymással párhuzamos csövek relatív orientációjától. (fémes eset)

Az 5. ábráról leolvashatjuk, hogy a fémes duplafalú csőünk esetén a forgási energiabarrier szintén tized eV nagyságrendű, bár az energia az előző, nemfémes esethez képest kissé érzékenyebben függ az orientációtól (a figyelembe vett atomok száma a két esetben nagyjából megegyezik).

A fenti példák mutatják, hogy igen egyszerű modellekkel is nyerhetünk hasznos információkat a nanorendszerek elektron- és térszerkezetéről. Konkrétan, a nanocsövek közötti kölcsönhatások gyakran jól leírhatók az egyszerű másodrendű energiakorrekciók kiszámításával, sőt a nevezők átlagolása is megengedett a kémiaileg érdekes energiakülönbségek szempontjából. Ez utóbbi eredmény különösen fontos, mert lehetővé teszi a másképp nehezen tárgyalható fémes jellegű rendszerek leírását. Az itt bemutatott tesztszámítások sikere arra utal, hogy a közeljövőben nemcsak pár száz, hanem sokezer atomot

tartalmazó nanorendszerekre is tudunk majd számításokat végezni.

Köszönetnyilvánítás

Az itt bemutatott kutatásokat az OTKA folyamatosan támogatta (T-35094-43685-M45294-D-45983). Hálásak vagyunk az NIIF projektnek is az általuk nyújtott számítástechnikai lehetőségért.

Hivatkozások

1. Kapuy, E.; Török, F., Az atomok és molekulák kvantumelmélete, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1974
2. Almløf, J., *Chem. Phys. Letters* **1991**, 176 319.
3. Surján, P.; Lázár, A; Szabados, Á., *Phys. Rev. A*, **2003**, 68 062503.
4. Surján, P.; Szabados, Á., *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, 90 20–26.
5. Cioslowski, J, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58 83.

Interactions between carbon nanotubes

This work overviews various kinds of interactions which may arise between nanotubes. Then, to describe hopping-type interactions, a model Hamiltonian is presented which is solved up to second order in the interaction strength. An essential feature of the second order technique we apply here is that energy denominators are used in a Laplace-transformed representation facilitating a linear scaling algorithm. For metallic systems, the connected moment expansion is applied to avoid divergence caused by zero or very small denominators.