

OTKA Nyilvántartási szám: K60576
ZÁRÓJELENTÉS**SZAKMAI ZÁRÓJELENTÉS**

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

A téma címe..... Új szén nanorendszerek elméleti vizsgálata

A kutatás időtartama: 2006 – 2010 A támogatás összege: 13900 eFt

I) A KUTATÁS CÉLJA

Korábbi kutatásaink során nagy tapasztalatra tettünk szert szén nanoszerkezetek elsőlvi módszerekkel történő vizsgálatában. Ennek további kamatoztatását tűztük ki célul szén nanocsövek illetve általában szén nanoszerkezetek rezgési és elektromos tulajdonságainak meghatározásában. Sűrűségfunkcionál-elméleti (density functional theory - DFT) módszerrel történt számításainkhoz elsősorban a „VASP” (Vienna Ab-initio Simulation Package), kisebb részben a „SIESTA” (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) kódot használtuk. Részletes kutatási tervünkben is rámutattunk, hogy mivel számításaink nem "öncélúak", hanem azokat mindig szoros együttműködésben végezzük kísérleti kollégákkal, ezért a tervezett prioritási sorrendet módosíthatják a kísérleti oldalról fölmerülő igények. A kutatások végzése kezdetben a munkatervnek megfelelően alakult. Később azonban, a tudományterület gyors fejlődésének megfelelően történtek módosulások, súlypontáthelyezések. A kísérleti kollégák által elért eredmények egyrészt néhány eltervezett pont vizsgálatát tárgytalanná tették, másrészt új kérdéseket vetettek föl. Részletes munkatervünkben megemlítettük az ilyen eltérések lehetőségét.

II) EREDMÉNYEK (a hivatkozások saját közleménylistánk sorszámainak felelnek meg)**1) Lineáris szénlánc rezgéseinek elsőlvi vizsgálata [1,6]**

Nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópia segítségével nemrégiben megfigyelték, hogy előfordul, amikor többfalú szén nanocsövek belsejében, középen egy hosszú lineáris szénlánc található. Egy ilyen szénlánc úgy tekinthető, mint a „lehető legkisebb átmérőjű belső cső”. DFT számítások segítségével meghatároztuk véges és végtelen hosszú lineáris szénláncok Raman-aktív longitudinális optikai (LO) módusának frekvenciáját. Közismert módon, a kapott eredmények tovább javíthatók egy alkalmas skálázás segítségével. Hangsúlyozandó, hogy nem egyszerűen a frekvenciák, hanem az erőállandók skálázásáról van ilyenkor szó. Az egydimenziós, konjugált szénláncú rendszerben azonban a szokásosnál sokkal jelentősebb a hosszútávú kölcsönhatások szerepe. Ennek következtében a hagyományos erőállandó-skálázások nem adnak jó eredményt hosszú láncokra. Ennek a problémának a megoldására bevezettünk egy új, általunk lineáris/exponenciális hibrid skálázásnak nevezett módszert, amely alkalmasnak bizonyult véges és végtelen hosszú lineáris szénláncok LO-frekvenciájának meghatározására. A kapott eredmények segítségével értelmezni tudtuk a többfalú szén nanocsövek közepébe ágyazott lineáris szénlánccra vonatkozó kísérleti eredményeket.

2) Kettősfalú szén nanocsövek falai közötti kölcsönhatás következményei [2,4,13,18]

Kettősfalú szén nanocsövek elektromos sávszerkezetét vizsgáltuk kétféle módszerrel: sűrűségfunkcionál-elméleti módszerrel (DFT) illetve egy speciális, az együttműködő kollégák által kifejlesztett ún. intermolekuláris Hückel módszerrel (IMH). Megvizsgáltuk a két cső közötti töltésátadás meglétét illetve mértékét. Mindkét módszer szerint a belső cső negatívvá válik egy kis töltésátadás következtében, amelynek mértéke nagyságrendileg 0.001 elektron/atom. Az átadott töltés mennyisége jól korrelál a két fal közötti távolsággal. A töltésátadás mellett a két cső molekulapályái kismértékű keveredést mutatnak.

Megmutattuk, hogy néhány (de nem minden!) esetben az együttes rendszer akkor is fémessé válik, amikor a két komponens külön-külön nem fém. A dolog jelentőségét az adja, hogy kísérleti kollégák ^{13}C -mal dúsított mintákon végzett NMR mérései arra mutatnak, hogy a fullerén borsókból előállított kettősfalú csövekre minden esetben véges állapotsűrűség figyelhető meg a Fermi-szinten. A kérdés tisztázása további vizsgálatokat igényel.

Számításokat végeztünk sokfalú szén nanocsövekre is, egészen hat réteggig. Hasonló viselkedést találtunk, mint a kettősfalú csövekre: elektronátadás történik a legkülső rétegről a legbelső réteg irányába. Egy adott réteg töltését lényegében a közvetlen szomszédai határozzák meg. A töltéseloszlásban jelentős változás következik be, ha a legbelső cső túlságosan kis átmérőjű. Ennek oka az erős szigma-pi keveredés a nagy görbület miatt.

3) Szén pikocsó kölcsönhatása szén nanocsővel [3]

Szén nanocsövek kontrollált előállításának egy lehetséges módja a megfelelő prekursorokból induló kémiai eljárás. Egy lehetséges prekursor a négy antracén molekula összekapcsolódásával képződő egység, az ún. nyitott pikocsó. DFT módszerrel megállapítottuk, hogy a nyitott pikocsónek zárt pikocsóvé alakulása energetikailag kedvező. A korábban már említett IMH módszer segítségével megállapítottuk, hogy a szén pikocsó mind kívül, mind belül hozzá tud kötődni a szén nanocsövekhez. A pontos elhelyezkedés meghatározásához további kísérleti és elméleti munkára van szükség.

4) Az izotópdúsítás hatása szén nanocsövek lélegző módusára [7,8]

^{13}C izotóppal dúsított egyfalú szén nanocsövek rezgési sávjai inhomogén kiszélesedést mutatnak az izotópok véletlen eloszlása miatt. Elméletileg tanulmányoztuk ezt az effektust a nanocsövek ún. lélegző rezgési módusára. Az eredményeket összehasonlítottuk olyan kettősfalú szén nanocsöveken végzett Raman mérésekkel, ahol a belső cső növesztése ^{13}C izotóppal dúsított fullerénekből történt hőkezeléssel. Egyrészt megállapítottuk, hogy a külső nanocső és az ennek belsejében hőkezelés hatására fölbomló fullerének szénatomjai nem keverednek. Ami még fontosabb, a számítások alapján megállapítottuk, hogy a belső cső kialakulása során a szénatomok diffúziója a cső hossz tengelye mentén elhanyagolható, gyakorlatilag "helyben maradnak". Ez az eredmény a növekedésnek azt a modelljét erősíti meg, amely szerint a belső cső kialakulása a kovalensen összekapcsolódó szomszédos fullerénmolekulákból, az egyes kötések felbomlása és átrendeződése révén, ún. Stone-Wales transzformációk sorozatával történik.

5) Nagy görbületű szén nanocsövek D és D* Raman-sávjának anomális viselkedése [5,25]

A rendezetlenség által indukált D-sáv, valamint annak "felharmonikusa", az ún. D* sáv (egyész szerzőknél G' sáv, a legújabban elterjedt elnevezés szerint 2D sáv) alapvető jegye mindenféle szén nanoszerkezet Raman-spektrumának. Ezen sávok helyének a gerjesztő lézer frekvenciájától való függése (diszperzió) a kettősfalú szén nanocsöveken végzett Raman mérések szerint erős átmérőfüggést mutat. A kis átmérőjű belső csövekre a diszperzió meredeksége szisztematikusan alacsonyabb a külső csöveknél. Sőt, kísérleti kollégáink ¹³C izotóppal dúsított belső csövek segítségével kimutatták, hogy a belső és külső csövek diszperziós görbéi kis gerjesztő lézerfrekvenciáknál – anomális módon – keresztezik egymást. Elsőelvi számításokkal megmutattuk, hogy mindezek a megfigyelések érthetővé válnak, ha figyelembe vesszük a görbület hatását. DFT számításaink szerint növekvő görbület esetén „fononpuhulás”, a fononfrekvenciák általános csökkenése következik be. A kvantitatívan is helyes értelmezéshez ezen túlmenően még azt is figyelembe kellett venni, hogy saját DFT számolásaink által igazoltan a megfelelő optikai átmenet energiája is csökken („redshift”) a görbület hatására. Ez azért lényeges, mert a minták mindig különböző átmérőjű és kiralitású nanocsövek keverékei, melyek közül a rezonancia Raman effektus – szelektív módon – mindig csak bizonyosakat emel ki nagy intenzitással.

6) Kis átmérőjű egyfalú szén nanocsövek fonon diszperziója DFT szinten számolva [11,23]

Az egyfalú szén nanocsövek fonon frekvenciái erős átmérőfüggést mutatnak. Ennek bizonyos vonatkozásait (lélegző módus (RBM), rendezetlenség által keltett ún. D-sáv, illetve ennek felharmonikusa a D* (más néven G' vagy újabban 2D) sáv) már korábban vizsgáltuk. Annak érdekében, hogy elősegítsük a kis átmérőjű csövek (CoMoCat, HiPCo, illetve bizonyos kettősfalú csövek belső csövei) Raman-spektrumainak helyes értelmezését, elsőelvi (DFT) számításokat végeztünk néhány kis átmérőjű, királis, egyfalú szén nanocsőre. A Kohn-anomália elkerülése érdekében félvezető csövek fonon-diszperzióját vizsgáltuk. A fő problémát a királis csöveknél a "hagyományos" elemi cellában lévő atomok nagyon nagy száma (akár ezernél is több lehet) jelenti. Számításaink azáltal váltak elvégezhetővé, hogy az erőálló mátrix meghatározásához explicit módon kihasználtuk a csövek helikális szimmetriáját (csavartengely meglétét), drasztikusan lecsökkentve ezzel a szabadsági fokok számát. A sajátvektorok szimmetriájának meghatározását a vonalcsoport ábrázolásai szerint végeztük. Tudomásunk szerint ilyen jellegű számításokat (DFT szintű fonon diszperzió a helikális Brillouin-zónában) mi végeztünk először az irodalomban. Az egyfalú szén nanocsövek rezgési tulajdonságairól, beleértve néhány cső DFT szinten számolt fonon diszperzióját egy 35 oldalas könyvfejezetet írtunk [15].

7) Raman-intenzitások DFT számítása spektroelektrokémiai vizsgálatok értelmezéséhez [10,12,24]

Kis átmérőjű, ún. CoMoCat egyfalú szén nanocsövek ultracentrifugás szortírozásával lehetséges olyan minták készítése, amelyekben néhány kis átmérőjű komponens különösen nagy mennyiségben fordul elő. Tipikus példa rá a (6,5) vagy (6,4) csövek majdnem monodiszperz előállítás. Kísérleti kollégák UV/VIS és Raman méréseihez kapcsolódó számításokat végeztünk kis átmérőjű csövek sáv szerkezetére vonatkozóan. Ennek alapján sikerült értelmeznünk a rezonancia-Raman sávok intenzitásának változását (eltűnését) elektrokémiai p- és n-dópolás hatására.

Ugyancsak a kísérleti kollégák vizsgálták rezonancia-Raman módszerrel C₆₀ molekulák elektrokémiai dópolását egyfalú szén nanocsövek belsejében lévő C₆₀ molekulákra (ún.

borsókra). A C_{60} molekulák töltésállapotára legegyszerűbben a Raman-aktív $A_g(2)$ (ún. pinch) módus vizsgálatából lehet következtetni. DFT számításokkal megvizsgáltuk az $A_g(2)$ módus frekvenciájának és intenzitásának változását töltés hatására. A mért spektrumokkal való összehasonlításból megállapítható volt, hogy a nanocsőben lévő fullerén molekulák csak részlegesen töltődtek, tehát a bevitt töltésnek csak kis része hatolt át a nanocsőön keresztül.

8) DFT-DOS számítások elvégzése egyfalú szén nanocsövek ESR-jének értelmezéséhez [9,14,19,20]

Kollégáink kidolgozták egy korrelált fém Luttinger-folyadék állapotára érvényes elektron spin rezonancia (ESR) elméletét. Ahhoz, hogy ezt numerikusan is alkalmazni lehessen szén nanocsövekre az 1.4 nm átlagos átmérőtartományban, szükség volt a Fermi szintre érvényes állapotsűrűség (DOS) megbízható értékére. DFT módszerrel kiszámoltuk a DOS-t 5 különböző, királis és akirális csőre. A realiztikus számértékek segítségével olyan nagy homogén vonalkiszélesedés adódott, amely megmagyarázza, miért nem figyelhető meg ESR jel egyfalú szén nanocsövekben.

9) Fullerén-kubán kokristályok elektromos sáv szerkezetének elsőelvi (DFT) meghatározása [16,17,22]

Elsőelvi (DFT) számításokkal meghatároztuk a fullerén-kubán kokristály elektromos sáv szerkezetét. A számítások az ún. standard és még két másik orientációra történtek. A számítás eredménye azt mutatja, hogy ezen összetett rendszerben a C_{60} sávjai keskenyebbek, mint a tiszta C_{60} -ban. Ez kvalitatívan is érthető, hiszen a kubán molekulák kicsit kitágítják az fcc kristályrácsot. Megjegyzendő, hogy annak következtében, hogy ikozaéderes szimmetriájú molekulák helyezkednek el az fcc rács pontjaiban, a Brillouin zóna nem minden ún. W szimmetriájú pontja lesz ekvivalens. Érdekes módon az irodalomban nem találtunk erre vonatkozó utalást.

A nagyobb rácsállandó azt sugallja, hogy ez talán kedvezhet egy magasabb kritikus hőmérsékletű szupravezető állapot kialakulásának. Ehhez az kell még, hogy a C_{60} molekulák háromszoros negatív töltésű állapotba kerüljenek. Megvizsgáltuk ezért alkáli atomokkal történő dópolás hatását és megállapítottuk, hogy elektronok átadása történik az alkáli atomokról elsősorban a C_{60} molekulákra, és sokkal kisebb mértékben a kubán molekulákra is. Kiderült azonban, hogy a töltésátadás nem teljes, aminek várhatóan ellenkező hatása van a szupravezető kritikus hőmérsékletre, mint a rácsállandó megnövekedésének. Ezért megvizsgáltuk az alkáli földfémekkel való dópolást, sőt kevert rendszereket is, amikor a donor atomok vegyesen alkáli illetve alkáli földfémek atomjai. Így már találtunk néhány rendszert, amelyek ígéretesek lehetnek a szupravezetés szempontjából. Sajnos az előállításuk nagy preparatív kihívást jelent.

10) Nanobambusz szén nanocsövekből – elsőelvi vizsgálatok [21,26]

Korábban már vizsgáltuk az olyan duplafalú szén nanocsöveket, ahol a külső cső belsejébe juttatott komponensek, pl. C_{60} molekulák, hőkezelés hatására összeolvadnak, és így alakul ki a belső cső. Az eddigi tapasztalatok, elsősorban Raman mérések alapján a belső csőnek csak az átmérője nem lehet tetszőleges: a két fal távolsága nem nagyon térhet el a van der Waals távolságtól. A belső cső kiralitására viszont nincs preferencia. Ez azt is jelenti, hogy egy hosszú cső belsejének különböző szakaszain elvileg különböző kiralitású csövek növekedése is elkezdődhet. Az ilyen csődarabok találkozásánál elképzelhető, hogy egy topológiai hibákat

tartalmazó átmenet, „bütök” alakul ki. Nanobambusznak neveztük el az ilyen bütöket tartalmazó csöveket. Különösen érdekes eset, ha ugyanolyan kiralitási indexű, de „jobbos” és „balos” csövek találkoznak, melyek egymás tükörképei. Az ilyen bambusz stabil kell legyen, fel sem merül, hogy az egyik fajta „megeszi” a másikat. DFT módszerrel optimalizáltunk ilyen jobbos-balos bütöket tartalmazó csöveket. A találkozásnál ötszögek és hatszögek is megjelennek. Érdekes eredmény, hogy adott kiralitású cső többféleképpen is alkothat átmenetet saját tükörképével. DFT számolásokkal azt is megmutattuk, hogy a bambusz esetén lokalizált állapotok jelennek meg az állapotsűrűségben. Az ezeknek megfelelő energianívók néha közel vannak a Fermi-szinthez. Talán ilyenek segítségével lehet magyarázni a korábban már említett megfigyelést, miszerint a fullerén borsókból előállított duplafalú nanocsöveken ^{13}C NMR-rel nemrégiben végzett kísérletek minden esetben véges állapotsűrűsége utalnak a Fermi-szinten. A kérdés mindazonáltal még nincs teljesen lezárva. Az említetteken túl részletes számolásokat végeztünk (a Landauer-Büttiker formalizmus segítségével) duplafalú csövek ballisztikus transzportjára, amikor a belső cső bambusz-bütöket tartalmaz. Számításaink szerint a bambusz jelenlétét elektromos transzportméréssel ki lehet mutatni. Sőt, szerencsés esetben, a transzmissziós együtthatóban megjelenő rezonanciák alapján a bambusz hibahelyek sűrűsége is meghatározható.

11) Grafén funkcionálizálása átmeneti fém atomokkal – a kötési energiák számítása DFT-vel [27,28]

Szisztematikus elsőelvi számításokat végeztünk grafén funkcionálizálására 4d és 5d átmeneti fém atomokkal. Meghatároztuk a kötési energiákat mind az alacsony, mind a magas lefedettségre, különböző atomi pozíciók esetére. Megállapítottuk, hogy kis és nagy koncentráció esetén egyaránt a sorozatok végén lévő atomok (mint az ezüst illetve arany) kötődnek a leggyengébben. Kis lefedettségnél a Mo-re, illetve a Hf-ra, Ta-ra és W-ra legnagyobb a kötési energia. Ami a pozíciót illeti, a hatszöges gyűrűk feletti hely az energetikailag legkedvezőbb. A kialakuló kötés során a grafénsík csak minimálisan torzul, és gyenge akceptorként viselkedik. A töltésátadás mértéke $\approx 0,1$ elektron átmeneti fém atomonként. A Ta erős kötése felveti a lehetőségét egy szupravezető – grafén kontaktus kialakításának. A Hf nagy kötési energiája pedig akkor is megmarad, ha a grafén egy köbös HfO_2 kristály Hf-ban gazdag (111) felületén helyezkedik el. Ez ígéretes lehetőséget nyit a jövőbeli grafénalapú nanoelektronikai komponenseknek a szilíciumalapú elemekkel való összekapcsolására.

12) Elektronok pumpálása szén nanocső forgatásával [29]

Nemrégiben olyan nanomechanikai eszközt készítettek, amely egy hosszú, rögzített, belső szén nanocsőből és egy körülötte lassan forgó, rövid külső szén nanocsőből állt. Ezek a kísérletek motiválták vizsgálatainkat, hogy elméletileg megvizsgáljuk, lehetséges-e ilyen eszközzel nanoskálán mozgást elektromossággá átalakítani. Megmutattuk, hogy ha a külső cső királis, egy ilyen eszköz úgy viselkedik mint a víz átpumpálására szolgáló archimédeszi csavar kvantumos változata. Egy ilyen eszközzel a betáplált mechanikai energia révén elektronokat lehet átpumpálni két rezervoár között. Kiszámítottuk, hogy a királis külső cső forgatásával a belső cső egyik végétől a másikig mennyi töltést lehet átpumpálni. Azt kaptuk, hogy 360 fok forgatás hatására az átpumpált töltés nagyobb lehet 1 elemi töltésnél. Más szóval, 10 MHz-es forgatás frekvencia esetén az átfolyó áram erőssége 1 pA.

A kutatás részben nemzetközi együttműködésben folyt: prof. Hans Kuzmany kísérleti csoportjával (Universität Wien, Ausztria), prof. Ladislav Kavan kísérleti csoportjával (J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Praha, Csehország), illetve prof. Miklos Kertesz elméleti csoportjával (Georgetown University, Washington, USA).

Az OTKA témában egy doktoranduszhallgató szerzett abszolutóriumot (Rusznayk Ádám, 2010). Az egyik résztvevő kutató (Dr. Zólyomi Viktor) pedig a jelenlegi és az ezt megelőző pályázatunk keretében végzett kutatásaira Akadémiai Ifjúsági Díjat (2007), valamint Talentum Akadémiai Díjat (2009) kapott.

Az OTKA K60576 nyilvántartási szám feltüntetésével írásban megjelent publikációk száma: 29, ebből 1 könyvfejezetként, **28** pedig impakt faktoral rendelkező folyóiratban (kumulatív impakt faktor = **66,03**).

Budapest, 2010. december 3.

.....
Témavezető aláírása
Kürti Jenő

Rövid összefoglaló. (500 – 1500 karakter)

Magyarul:

Bevezettünk egy lineáris/exponenciális skálázást és DFT számolásokkal meghatároztuk rövid és hosszú lineáris szénláncok Raman-aktív LO frekvenciáját; DFT módszerrel tanulmányoztuk a rétegek közötti kölcsönhatást kettősfalú szén nanocsövekben. Töltésátvitelt tapasztaltunk a külső és belső csövek között, továbbá keveredést a két réteg állapotai között; Tanulmányoztuk pikocső kölcsönhatását szén nanocsővel; Tanulmányoztuk a ^{13}C izotópdúsítás hatását szén nanocsövek lélegző módusára; Megmagyaráztuk a nagy görbületű egyfalú szén nanocsövek Raman-spektrumában a D és 2D sávok kísérletileg megfigyelt anomális diszperzióját a görbület által okozott fonon puhulás és az optikai átmeneti energiáknak a vöröseltolódása segítségével; Kiszámoltuk kis átmérőjű szén nanocsövek fonon diszperzióját DFT szinten és a helikális szimmetria kihasználásával; Megmagyaráztuk kis átmérőjű szén nanocsöveken végzett in situ Raman-spektroelektrokémiai vizsgálatok eredményeit CoMoCat szén nanocsövek elektronszerkezetének és teljesen szimmetrikus rezgéseinek DFT szintű számolása segítségével; Kiszámítottuk dópolt fullerén-kubán kokristályok sávszerkezetét DFT módszerrel; Kiszámoltuk bambusz hibahelyeket tartalmazó szén nanocsövek geometriáját, állapotsűrűségét és ballisztikus transzportját; Kiszámítottuk 4d és 5d átmeneti fématomok kötési energiáját egy grafén síkhoz; Elméletileg megmutattuk, hogy egy királis külső csőnek egy fix belső cső körüli forgatásával elektronok pumpálhatók a belső cső mentén.

Angolul:

We introduced a linear/exponential scaling scheme and calculated with DFT methods the Raman active LO frequencies for oligoynes and polyynes; We studied the intershell interaction in double walled carbon nanotubes. We observed charge transfer between the inner and outer tubes and also orbital mixing between the states of the layers; We studied the interaction of a picotube with carbon nanotubes; We studied the effect of ^{13}C isotope enrichment on the radial breathing mode of carbon nanotubes; We explained the experimentally observed unusual Raman dispersion for D and 2D lines in high-curvature single-walled carbon nanotubes by a curvature-induced phonon softening and the red shift of the optical transition energies; We calculated the phonon dispersion of small diameter carbon nanotubes on DFT level exploiting the screw axis symmetry; We explained the results of in situ Raman spectroelectrochemical studies on small diameter carbon nanotubes by performing DFT calculations on the electronic structure and the totally symmetric vibrations of selected CoMoCat carbon nanotubes; We calculated the band structure of doped fullerene-cubane cocrystals; We calculated the geometry, DOS and ballistic transport for carbon nanotubes with bamboo defect; We studied the strength of the binding of 4d and 5d transition metal atoms on a graphene sheet; We showed theoretically that by rotating a chiral outer tube around a fixed inner tube it is possible to pump electrons along the inner tube.