

## ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПАКЕТЕ SIESTA

С.А. Созыкин<sup>1</sup>, В.П. Бескачко<sup>2</sup>, Г.П. Вяткин<sup>3</sup>

В связи с развитием и все большей доступностью методов компьютерного моделирования материалов, базирующихся на первых принципах, и появлением противоречивых данных о результатах их использования делается попытка обосновать технологию вычислений на примере перспективных для приложений систем – углеродных нанотрубок. Обсуждаются вопросы, связанные с выбором геометрических параметров модели (диаметр, длина, симметрия трубок), способы оптимизации ее стартовой конфигурации, выбор приближений, необходимых для описания электронной структуры в рамках теории функционала электронной плотности. Рассуждения поддерживаются ссылками на опыт, накопленный авторами ранее, а также множеством численных экспериментов, сделанных специально при подготовке настоящей работы.

*Ключевые слова:* углеродные нанотрубки, атомная структура, электронная структура, компьютерное моделирование, расчеты из первых принципов.

### Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) уже более 20 лет привлекают внимание экспериментаторов и теоретиков благодаря перспективе использования на практике их уникальных физико-химических свойств. Базой Scopus, например, на протяжении последнего десятилетия ежегодно индексируется более 500 статей по запросу «*carbon nanotube simulation*» (моделирование углеродных нанотрубок). За это время накопился материал, требующий систематизации и обобщения. Его анализ необходим для оценки надежности предсказаний, сделанных с помощью компьютерного моделирования свойств упомянутых систем.

Методы компьютерного моделирования материалов, в том числе и УНТ, весьма разнообразны, как и задачи, для которых они используются. Эти методы выстраиваются в некоторую иерархию, называемую многомасштабным (мультискейлинговым) моделированием [1]. В основании этой иерархии лежат методы, базирующиеся на атомистическом рассмотрении материала и точных законах квантовой механики, трактующих о движении атомных частиц – ядер и электронов. Совокупность этих методов называется моделированием из первых принципов или моделированием *ab initio*. На вершине иерархии находятся методы, рассматривающие материал как сплошную среду со свойствами, получаемыми (в идеале) в результате макроскопического усреднения свойств моделей более низкого уровня или взятыми из эксперимента.

Достоинством первопринципных методов является отсутствие необходимости в апелляции к какому-либо опытному данным о свойствах исследуемого материала или в использовании подгоночных параметров. Это позволяет прогнозировать поведение систем, данные о которых либо отсутствуют, либо труднодоступны для современных экспериментов. Недостаток таких методов – большой объем необходимых вычислений и, как следствие, малый размер моделируемой системы. С использованием современных вычислительных средств удается рассмотреть системы, содержащие несколько сотен атомов. Этого достаточно для изучения не слишком больших молекул или индивидуальных фуллеренов. Поскольку такая низкоразмерная форма углерода, как УНТ, имеет макроскопический размер в одном из измерений, то расчет из первых принципов ог-

<sup>1</sup> Созыкин Сергей Анатольевич – доцент, кандидат физико-математических наук, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: sergey.sozykin@gmail.com

<sup>2</sup> Бескачко Валерий Петрович – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

<sup>3</sup> Вяткин Герман Платонович – профессор, доктор химических наук, член-корреспондент Российской Академии Наук, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

раничивается рассмотрением либо конечного изолированного фрагмента трубки (модель конечного кластера), либо бесконечно длинной трубки, получаемой из конечного фрагмента его трансляцией вдоль оси УНТ (то есть наложением циклических граничных условий). Таким образом, при моделировании УНТ возникает вопрос о влиянии граничных условий на рассчитываемые свойства, и появляется параметр модели – длина рассматриваемого фрагмента трубки. Этот параметр не единственный даже в расчетах из первых принципов. Дело в том, что *ab initio* методы не нуждаются в параметрах материала, но нуждаются в выборе приближений, с помощью которых многоэлектронная задача сводится к одноэлектронной. В оригинальных статьях обсуждению выбора параметров обычно не уделяется большого внимания. Авторы часто ограничиваются лишь констатацией самого факта выбора. Это весьма затрудняет оценку достоверности представленных данных и возможность сравнения результатов разных исследователей.

В настоящем сообщении мы ограничимся рассмотрением только узкого круга задач, связанных с моделированием из первых принципов углеродных нанотрубок и их комплексов с инородными атомами, и будем опираться на опыт расчетов в этой области, накопленный нами за последний десяток лет [2–5]. Мы попытаемся обобщить этот опыт и показать, какие рассуждения и предварительные эксперименты нужно сделать, чтобы получить те параметры моделирования, которые мы считаем оптимальными.

### Модель и метод моделирования

Свойства углеродных нанотрубок оцениваются разными теоретическими методами. С помощью атомистического моделирования (классические молекулярная механика и динамика) возможно адекватно описать атомные свойства нанотрубок и их комплексов, если удачно подобраны потенциалы взаимодействия атом-атом. Эти методы с успехом были применены для изучения атомной структуры и динамики нанотрубок, фуллеренов, аморфного углерода. В то же время мало что известно о том, как можно в том же духе описать взаимодействие атомов углерода с атомами иной природы, например, с атомами металлов или галогенов, склонных к образованию связей иного типа (металлических или ионных). Кроме того, при атомистическом моделировании целиком выпадают из рассмотрения электронные свойства систем, важные для многих приложений. Подобных проблем не возникает, если для моделирования используются методы, базирующиеся на первых, квантовомеханических, принципах описания микросистем. Эти соображения определили наш выбор средств для исследования адсорбционных свойств комплексов на основе УНТ.

В настоящее время наиболее эффективным способом выполнения априорных расчетов является метод функционала электронной плотности, реализованный в целом ряде коммерческих и свободно распространяемых пакетов. К числу последних относится пакет SIESTA [6], использованный нами в данной работе.

*Выбор геометрических параметров модели.* При изучении комплексов на основе нанотрубок существенны два ряда пространственных параметров: диаметр нанотрубки и длина ее моделируемого фрагмента, с одной стороны, и размер атома адсорбата – с другой. Диаметр однослойной нанотрубки можно оценить по формуле

$$D = \frac{\sqrt{3}d_0}{\pi} \sqrt{m^2 + n^2 + mn} = 0,78 \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \quad (\text{Å}), \quad (1)$$

где  $m, n = 0, 1, 2, \dots$  – индексы хиральности, а  $d_0 = 0,142$  нм – длина связи «углерод–углерод» в графитовом листе. Изолированные трубки малых диаметров нестабильны из-за большого напряжения связей, возникающего при сворачивании графитового листа. По-видимому, наиболее тонкими являются трубки (2,2) и (3,3). Их диаметр составляет 3–4 Å.

Под размером атома будем понимать радиус сферы, содержащей 90 % электронной плотности. Тогда можно считать, что если два нейтральных атома,  $A$  и  $B$ , с радиусами  $r_A$  и  $r_B$  находятся друг от друга на расстоянии, большем чем  $r_A + r_B$ , то они слабо взаимодействуют друг с другом, поскольку их электронные оболочки не перекрываются. Наибольшие радиусы имеют щелочные металлы: от 1,6 Å (Li) до 2,5 Å (Cs, Fr), наименьшие – атомы благородных газов: от 0,3 Å (He, Ne) до 0,8 Å (Xe). Атомный радиус углерода – 0,7 Å.

Таким образом, по стерическим соображениям беспрепятственное проникновение внутрь рекордно тонких нанотрубок возможно для атомов благородных газов и вряд ли возможно для ато-

мов щелочных металлов. «Беспрепятственное» здесь означает «без существенного взаимодействия с каркасом трубки». Наличие такого взаимодействия не означает, с другой стороны, невозможность нахождения «большого» атома внутри тонкой трубки – это взаимодействие может вести к образованию прочных связей внедряемого атома с каркасом.

В приложениях, где нанотрубки используются для накопления или хранения каких-либо атомов или молекул (хранилища водорода, метана, электрические батареи и пр.), важно, чтобы объем внутренней полости и ее диффузионная доступность были достаточно велики. В частности, механизм диффузии изменится, если внедренные атомы смогут при встрече разминуться друг с другом. Для этого необходимо, чтобы выполнялось соотношение

$$D > 2r_C + 4r_A, \quad (2)$$

где  $r_C$  и  $r_A$  – атомные радиусы углерода и внедренного атома соответственно. Для цезия минимальный диаметр трубки составляет 11–12 Å, для Li – 8–9 Å, а для He – 2–3 Å. Этим требованиям могут удовлетворять нанотрубки различной симметрии. Известно [7], что в зависимости от соотношения между индексами хиральности нанотрубки могут проявлять разные свойства в отношении электрической проводимости. Именно, пусть  $n$  – наибольший из индексов хиральности. Положим  $k = n - m$ , ( $n \geq m$ ). Тогда, если  $k = 3l$ , ( $l = 0, 1, 2, \dots$ ), то трубка – проводник; если  $k = 3l + 1$ , то трубка – узкозонный полупроводник; если  $k = 3l + 2$ , то трубка – полупроводник с умеренно широкой зоной. Таким образом, трубки (14,0) и (10,6) являются полупроводниками с умеренной и узкой запрещенными зонами соответственно.

Если нас интересуют комплексы УНТ с атомами меньшего размера, например, с литием, тогда  $D \approx 8$  Å. Для трубок типа «зигзаг» теперь получаем  $n \approx 10$ , а для трубок типа «кресло»  $n \approx 6$ . Диаметры трубок (10,0) и (6,6) составляют 7,8 и 8,1 Å, соответственно. Близкие диаметры имеют хиральные трубки (10,1), (9,2), (9,3), для них  $D = 8,2; 7,9$  и  $8,4$  Å соответственно. Трубки (6,6), (10,1), (9,3) являются проводниками, а трубки (9,2) и (10,0) – узкощелевыми полупроводниками. Трубка (7,7) имеет диаметр 9,5 Å и «проходима» как для лития, так и для натрия ( $r_{Na} = 1,7$  Å,  $D = 7,2$ ), но, по-видимому, непроходима для более тяжелых щелочных металлов.

После выбора симметрии трубки ( $n, m$ ) и, следовательно, ее диаметра, нужно определить длину моделируемого фрагмента и количество  $N$  атомов в нем. В априорных расчетах критическим является выбор  $N$ , поскольку им определяется объем вычислительных ресурсов, необходимых для решения задачи. Среди этих ресурсов наиболее важным обычно является время решения. Это время для данного метода моделирования зависит от многих факторов: быстродействия компьютера, способа вычислений (последовательный или параллельный), характера решаемой задачи, а также от качества исходных (начальных) данных, если процесс решения итерационный. Такой процесс в пакете SIESTA запускается, например, при оптимизации геометрии комплекса на этапе получения самосогласованного распределения электронной плотности для анализируемой в данный момент конфигурации системы. Поскольку выбор начальной конфигурации довольно субъективен, особенно при моделировании систем, геометрия которых известна недостаточно хорошо или вовсе плохо, то для оценки зависимости времени решения от числа частиц разумнее взять не время, затрачиваемое на оптимизацию, а время  $\tau_i$ , необходимое для выполнения фиксированного числа итераций, которое от выбора начальных данных не зависит. Зависимость  $\tau_i(N)$  для используемого нами компьютера показана на рис. 1. Здесь же приведены результаты аппроксимации этой зависимости полиномами 2 (слева) и 3 (справа) степени. Статистический анализ подтверждает зрительное ощущение, что зависимость типа  $\tau_i(N) \sim N^3$  предпочтительнее. Наш опыт показывает в итоге, что если время решения всей задачи порядка недели еще приемлемо, модель УНТ должна содержать не более 120–150 атомов углерода (на компьютере, подобном упомянутому выше).

Зная верхнюю границу для  $N$ , попытаемся теперь определить длину моделируемого фрагмента. Пусть  $N_{cell} = 2N_0$  – число атомов в элементарной ячейке УНТ. Тогда для трубки ( $n, m$ ) спрашивается:

$$N_0 = \begin{cases} \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{K}, & \text{если } n - m \neq 3rK, r = 0, 1, 2, \dots, \\ \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{3K}, & \text{если } n - m = 3rK. \end{cases} \quad (3)$$

Здесь  $K$  – наибольший общий делитель  $m$  и  $n$ . Для «кресловидной» трубки (7,7) получаем  $N_0 = 14$ ; тот же результат получается для трубки (10,0) типа «зигзаг»,  $N_0 = 14$ . Это означает, что вследствие периодических граничных условий моделируемый фрагмент таких трубок должен содержать число  $N$  атомов углерода, кратное 28: 28, 56, 84, 112, 140, 168... Последние два числа находятся «на границе достижимости результата за неделю». Поэтому если к модели для образования комплексов будут добавляться сторонние атомы в количестве порядка десятков, тогда разумно выбрать модель с  $N=112$ , содержащую 4 элементарные ячейки структуры УНТ.

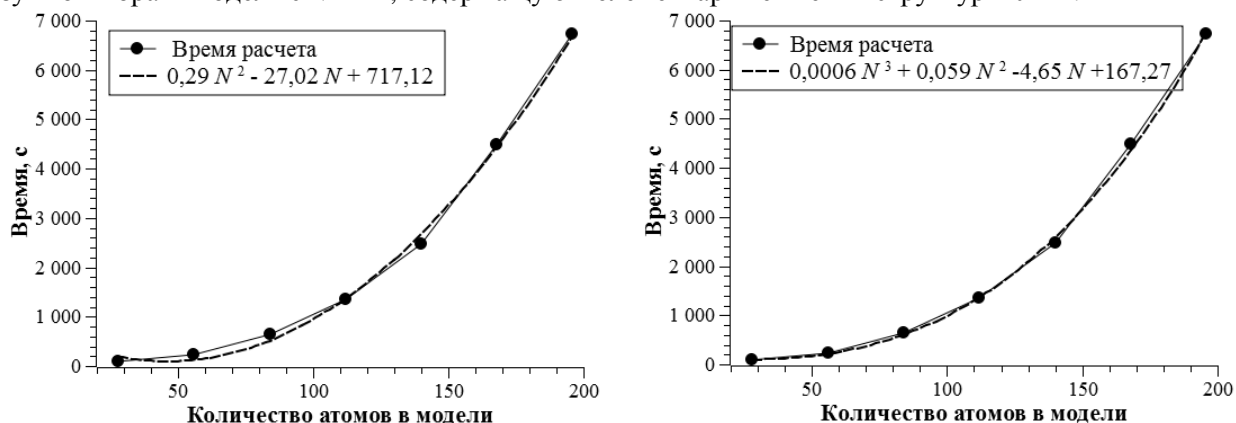


Рис. 1. Время, затрачиваемое на выполнение 25 итераций процедуры самосогласования электронной плотности на 1 узле (12 ядер) суперкомпьютера ЮУрГУ «Торнадо», как функция числа атомов углерода в модели УНТ (7,7)

Хуже обстоит дело с моделированием хиральных трубок, когда  $n \neq m$ ,  $m \neq 0$ . Из геометрических соображений ясно, что в этом случае элементарная ячейка может быть очень большой, точнее – длинной. Например, элементарная ячейка трубки (10,1) содержит 148 атомов и вряд ли к ним можно что-то добавить при расчетах на данном компьютере и для данной задачи.

Таким образом, для изучения комплексов УНТ с легкими щелочными металлами (Li, Na) в широком диапазоне содержания последних наиболее подходящим является выбор модели трубки (7,7), содержащей 4 элементарные ячейки, 112 атомов углерода и имеющей диаметр 9,5 Å. В табл. 1 приведены характеристики трубок с близкими к этому диаметрами, лежащими в интервале 8–10 Å.

Таблица 1

Параметры трубок с диаметрами в диапазоне 8-10 Å

трубка	диаметр, Å	$N_{cell}$	проводимость	трубка	диаметр, Å	$N_{cell}$	проводимость
(6,6)	8,14	24,0	мет.	(10,1)	8,25	444,0	мет.
(7,5)	8,17	436,0	п/п	(10,2)	8,72	248,0	п/п
(7,6)	8,82	508,0	п/п	(10,3)	9,23	556,0	п/п
(7,7)	9,49	28,0	мет.	(10,4)	9,78	312,0	мет.
(8,4)	8,29	112,0	п/п	(11,0)	8,61	44,0	п/п
(8,5)	8,89	516,0	мет.	(11,1)	9,03	532,0	п/п
(8,6)	9,53	296,0	п/п	(11,2)	9,49	588,0	мет.
(9,3)	8,47	156,0	мет.	(11,3)	9,99	652,0	п/п
(9,4)	9,03	532,0	п/п	(12,0)	9,40	48,0	мет.
(9,5)	9,62	604,0	п/п	(12,1)	9,81	628	п/п

Видно, что из двух десятков представленных в таблице трубок только шесть пригодны для моделирования при высказанных выше ограничениях на время счета. Эти трубки выделены в таблице серым цветом. Из них только две трубки, (9,3) и (8,4), являются хиральными и только две трубки, (8,4) и (11,0), обладают полупроводниковой проводимостью.

После того, как определились с параметрами модели, необходимо задать декартовы координаты всех участвующих в ней атомов. Это можно сделать с помощью множества программных средств, интегрированных в современные пакеты, моделирующие свойства молекулярных систем, например, CoNTub 2.0 [8], Nanotube Modeler [9]. Однако в них отсутствуют инструменты для подготовки входных файлов для пакета SIESTA. Это удобно делать с помощью пакета NanoView [10, с. 142], разработанного в нашей группе. Он, уступая коммерческим продуктам по широте решаемых задач, предоставляет множество простых средств, помогающих существенно экономить время исследователя на сопровождение массивных расчетов.

**Выбор параметров**

Несмотря на то, что в пакете SIESTA расчет свойств выполняется из первых принципов, тем не менее он (как и любой другой пакет такого рода) нуждается в выборе ряда приближений и параметров. Рассмотрим, каким образом можно выбрать эти приближения, если речь идет о моделировании нанотрубок или их комплексов.

В методе функционала электронной плотности существует два способа описания обменно-корреляционного взаимодействия между электронами, известные как приближение локальной плотности (LDA – *local density approximation*) и приближение обобщенного градиента (GGA – *generalized gradient approximation*). В рамках каждого из этих приближений предложен ряд рецептов конструирования соответствующего функционала. В схеме LDA наиболее распространен функционал CA (*Ceperly, Alder*), а в GGA – функционал PBE (*Perdew, Burke, Ernzerhof*). В предварительных экспериментах по выбору параметров моделирования следует рассмотреть эти два функционала как минимум.

Первый этап моделирования состоит в определении равновесной геометрии трубки – такого расположения атомов, которое обеспечивает минимум энергии системы. При оптимизации геометрии изменяются длины связей и, следовательно, глобальные геометрические параметры трубки – ее диаметр и длина. Последний параметр определяет период трансляции фрагмента УНТ вдоль ее оси. На рис. 2 представлены зависимости энергии системы от длины моделируемого фрагмента с использованием LDA (CA) и GGA (PBE) приближений. Все прочие параметры модели были установлены по умолчанию. Видно, что для УНТ (7,7) равновесный параметр трансляции равен 0,9893 нм, если используется функционал LDA(CA), и 0,9943 нм, если используется приближение GGA(PBE). Для УНТ (11,0) этот параметр равен, соответственно, 1,2843 и 1,2920 нм. Таким образом, использование приближения GGA (PBE) приводит к несколько большему (на 0,6 %) параметру трансляции. Однако это отличие мало и оба функционала должны рассматриваться на равных при выборе остальных параметров.

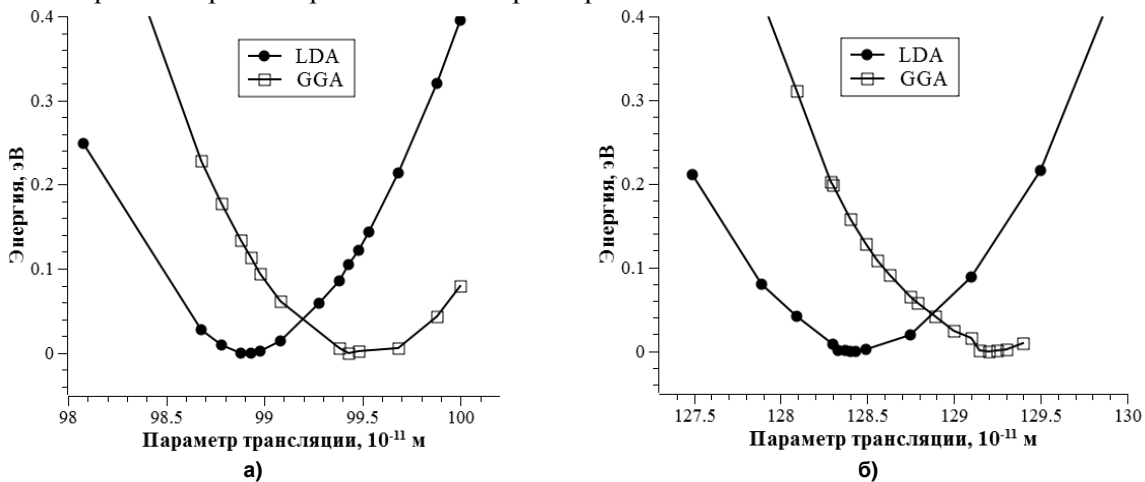


Рис. 2. а) зависимость энергии фрагмента УНТ (7,7) из 112 атомов углерода от его длины, б) то же для УНТ (11,0) из 132 атомов углерода

В качестве критерия достижения равновесного состояния при оптимизации атомной структуры в пакете SIESTA используется параметр  $\epsilon = \text{ZM.ForceTolLength}$ , имеющий смысл максимально допустимой силы, действующей на атом в рассматриваемой конфигурации. Расчет прекращается, когда сила, действующая на любой атом в модели, становится меньше  $\epsilon$ . Это состояние достигается с помощью некоторого итерационного процесса, длительность которого (число  $N$  необходимых итераций) зависит от выбора стартовой конфигурации и величины критерия  $\epsilon$ . Рис. 3 дает представление о том, какова плата за точность, с которой исследователь желает определить равновесную конфигурацию. На нем показана зависимость  $N(\epsilon)$  для фрагмента трубки (7,7), имеющего равновесную длину. Отметим, что в этих расчетах максимальное число итераций было ограничено числом 520 и поэтому конфигурации, полученные при  $\epsilon = 10^{-5}$  ( $\lg(\epsilon) = -5$ ), отвечают незавершенному итерационному процессу.

Из рисунка видно, что зависимость  $N(\epsilon)$  имеет несколько плато, отвечающих «низкой» ( $\epsilon \sim 10^{-2}$ ), «умеренной» ( $\epsilon \sim 10^{-3}$ ) и «разумно высокой» ( $\epsilon \sim 10^{-4}$ ) точности. Последний термин означает, что при попытке повысить точность еще на порядок число итераций «неразумно» растет.

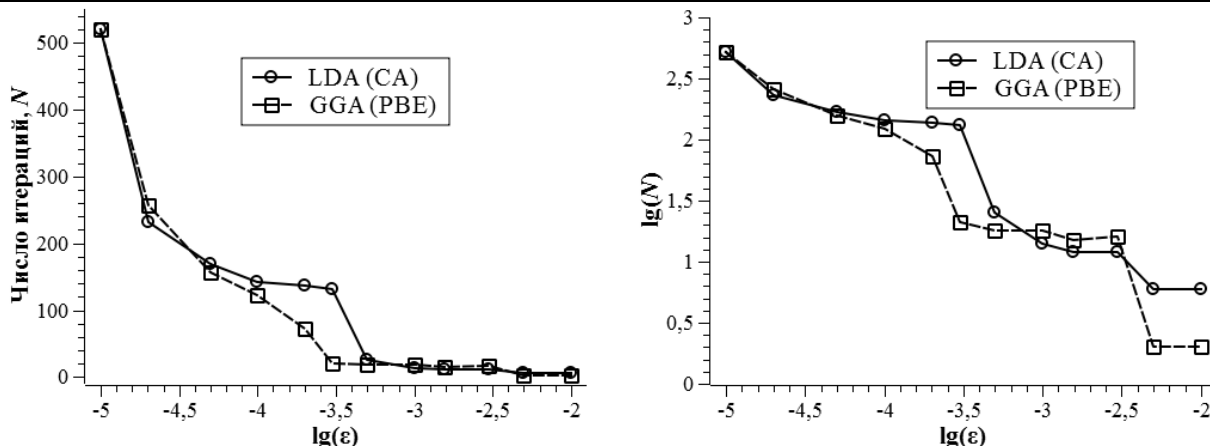


Рис. 3. Число итераций, необходимых для оптимизации геометрии УНТ, как функция критерия  $\epsilon$

На рис. 4 приведены максимальные отклонения длин связей С-С, полученных при различных значениях  $\epsilon$ , от соответствующих значений, рассчитанных для  $\epsilon = 10^{-5}$ . Среднее значение длины связи составило 0,143 нм и 0,144 нм при использовании LDA(CA) и GGA(PBE). Первое значение ближе к расстоянию между соседними атомами в графене (0,142 нм). Из рисунка видно, что значение  $\epsilon$ , установленное по умолчанию (0,00156), вполне приемлемо для рассматриваемых систем: при небольшом числе итераций при определении длин связей достигается достаточно высокая точность, которую трудно улучшить за счет уменьшения  $\epsilon$ .

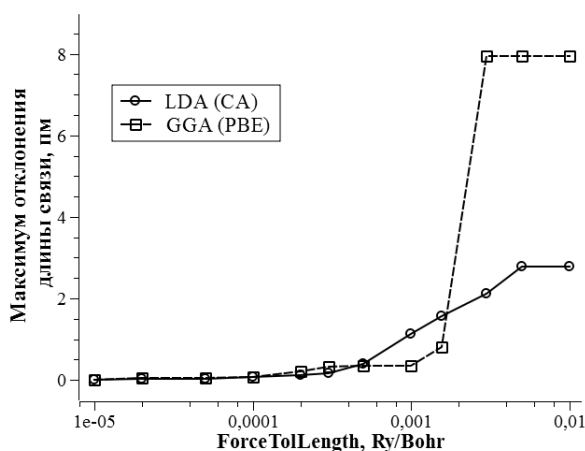


Рис. 4. Влияние параметра  $\epsilon$  на длины связей

Таблица 2

Тестирование базисных наборов

Базисный набор	PBE			CA		
	Число итераций	Время расчета, минут	Отклонение длины связи, нм	Число итераций	Время расчета, минут	Отклонение длины связи, нм
SZ	17	287	0,003323	25	381	0,003203
SZP	17	940	0,000941	22	1062	0,001086
DZ	17	796	0,000452	13	576	0,000472
DZP	16	1885	0,000143	12	1429	0,000346
TZ	18	1798	0,000393	23	1980	0,000486
TZP	15	3091	0	22	4233	0

При проведении неэмпирических расчетов большую роль имеет выбор базиса: слишком широкий базисный набор приводит к увеличению времени расчета (или даже делает его невозможным), недостаточно широкий базис не позволяет достигнуть желаемой точности результатов. В табл. 2 приведены количество итераций, время расчета (в минутах) и максимальное отклонение длины связи от таковой, полученной с использованием наиболее широкого базисного набора (TZP). Видно, что длины связей, полученные с использованием базисных наборов SZ и SZP, заметно отличаются от остальных. Длины же связей при выборе более широких базисных наборов мало отличаются друг от друга. Таким образом, для оценочных расчетов достаточно использовать базисный набор DZ, а для расчетов, требующих высокой точности – DZP. Базисы TZ и TZP использовать нецелесообразно, так как точность первого ненамного больше, чем у DZ, а второй базис существенно увеличивает время счета, незначительно уменьшая погрешность.

При расчете электрических свойств большую роль имеет корректный выбор количества точек, на которые разбивается обратное пространство ( $k$ -точек). Недостаточное их количество не

позволяет правильно описывать электронную структуру изучаемой системы. В то же время продолжительность расчета пропорциональна количеству  $k$ -точек. Используемые нами периодические граничные условия требуют увеличения размеров расчетной ячейки в прямом пространстве в направлениях, перпендикулярных оси трубки. Это приводит к тому, что в направлении, соответствующем оси УНТ, необходимо намного большее количество  $k$ -точек. Тестовые расчеты показали, что при использовании обменно-корреляционного потенциала LDA(CA) и базисных наборов DZ, DZP и TZP достаточно взять в обратном пространстве  $1 \times 1 \times 32 = 32$   $k$ -точки. При этом погрешность в определении полной энергии системы не превзойдет  $10^{-2}$  эВ. Дальнейшее увеличение количества точек не приводит и к изменению плотности электронных состояний DOS вблизи уровня Ферми.

### Заключение

В настоящей работе рассмотрены основные этапы моделирования больших молекулярных систем (типа углеродных нанотрубок) с помощью методов, исходящих из первых принципов. Главное внимание уделяется вопросу о том, как добиться достаточной точности в предсказаниях модели при разумных ограничениях на вычислительные ресурсы, располагая параметрами, выбор которых остается за пользователем того или иного программного пакета, в данном случае – пакета SIESTA. Опираясь на имеющийся у авторов опыт и результаты специально сделанных численных экспериментов, можно, в частности, утверждать, что при наличии вычислительных возможностей того же порядка, что и в ЮУрГУ (кластер TORNADO [11]):

- 1) оптимальным для описания обменно-корреляционных эффектов является выбор приближения LD(CA),
- 2) в качестве базиса для волновых функций в предварительных расчетах можно использовать набор DZ, а в окончательных достаточно ограничиться набором DZP.
- 3) для корректного описания электронной структуры достаточно разбиения обратного пространства на 32  $k$ -точки.

### Литература

1. Computational materials: Multi-scale modeling and simulation of nanostructured materials / T.S. Gates, G.M. Odegard, S.J.V. Frankland, T.C. Clancy // *Composites Science and Technology*. – 2005. – Vol. 65. – P. 2416–2434.
2. Созыкин, С.А. Электрические свойства комплексов углеродной нанотрубки (7,7) с одиночными атомами Li, Na, S и Se / С.А. Созыкин, В.П. Бескачко // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика»*. – 2012. – Вып. 7. – № 34(293). – С. 113–119.
3. Созыкин, С.А. Механические свойства комплексов углеродной нанотрубки (7,7) с одиночными атомами Li, Na, S и Se / С.А. Созыкин, В.П. Бескачко // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика»*. – 2012. – Вып. 7. – №34(293). – С. 182–185.
4. Sozykin, S.A. Structure of endohedral complexes of carbon nanotubes encapsulated with lithium and sodium / S.A. Sozykin, V.P. Beskachko // *Molecular Physics*. – 2013. – Vol. 111. – Issue 7. – P. 930–938. DOI:10.1080/00268976.2012.760049
5. Sozykin, S.A. Adsorption of Sulfur's Atoms on the Outer Surface of Carbon Nanotubes / S.A. Sozykin, V.P. Beskachko // *Advanced Materials Research*. – 2015. – Vol. 1091. – P. 25–29.
6. The Siesta method for ab initio order-N materials simulation / José M. Soler, Emilio Artacho, Julian D. Gale *et al.* // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2002. – Vol. 14. – P. 2745–2779.
7. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // *УФН*. – 1997. – Т. 167, № 9. – С. 945–972.
8. CoNTub v2.0 – Algorithms for Constructing C3-Symmetric Models of Three-Nanotube Junctions. / S. Melchor, F.J. Martin-Martinez, J.A. Dobado // *J. Chem. Inf. Model*. – 2011. – V. 51. – P. 1492–1505.
9. Nanotube Modeler [Электронный ресурс]: офиц. сайт. URL: <http://jcrystal.com/products/wincnt/> (дата обращения: 26.04.2015).
10. Программы для ЭВМ. Базы данных. Топологии интегральных микросхем: Официальный бюллетень. – Б.м.: Б.и.. – Ч. 4. – 2012.
11. Суперкомпьютер «Торнадо ЮУрГУ» [Электронный ресурс]: офиц. сайт. URL: <http://supercomputer.susu.ac.ru/computers/tornado/> (дата обращения: 26.04.2015).

*Поступила в редакцию 23 мая 2015 г.*

## SELECTION OF THE OPTIMAL PARAMETERS FOR SIMULATION OF ATOMIC AND ELECTRONIC STRUCTURE OF CARBON NANOTUBES BY SIESTA PACKAGE

S.A. Sozykin<sup>1</sup>, V.P. Beskachko<sup>2</sup>, G.P. Vyatkin<sup>3</sup>

In connection with the development and the increasing availability of computer modeling of materials based on the first principles, and the emergence of conflicting data about the results of their use there are attempts to justify the use of computing technology on the example of the promising applications of systems – carbon nanotubes. Issues related to the selection of geometric parameters of the model (diameter, length, tube symmetry), ways to optimize its starting configuration, the selection of approximations required to describe electronic structure in the framework of functional electron density theory are discussed. Arguments are supported by the reference to the experience gained by the authors earlier, as well as a variety of calculations carried out specifically in the preparation of this paper.

*Keywords:* carbon nanotubes; atomic structure; electronic structure; computer simulation; calculations from first principles.

### References

1. Gates, T.S. Computational materials: Multi-scale modeling and simulation of nanostructured materials / T.S. Gates, G.M. Odegard, S.J.V. Frankland, T.C. Clancy // *Composites Science and Technology*. – 2005. – V. 65. – P. 2416–2434.
2. Sozykin S.A., Beskachko V.P. Electrical properties of carbon nanotube (7,7) complexes with single atoms Li, Na, S and Se. *Bulletin of South Ural State University. Series of "Mathematics. Mechanics. Physics"*. 2012. Issue 7. no. 34(293). pp. 113–119. (in Russ.).
3. Sozykin S.A., Beskachko V.P. Mechanical properties of the complexes of carbon nanotube (7,7) with single Li, Na, S and Se atoms. *Bulletin of South Ural State University. Series of "Mathematics. Mechanics. Physics"*. 2012. Issue 7. no. 34(293). pp. 182–185. (in Russ.).
4. Sozykin S.A., Beskachko V.P. Structure of endohedral complexes of carbon nanotubes encapsulated with lithium and sodium. *Molecular Physics*. 2013. Vol. 111. Issue 7. pp. 930–938. DOI:10.1080/00268976.2012.760049
5. Sozykin S.A., Beskachko V.P. "Adsorption of Sulfur's Atoms on the Outer Surface of Carbon Nanotubes". *Advanced Materials Research*. Vol. 1091. pp. 25–29. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1091.25
6. Soler José M., Artacho Emilio, Gale Julian D., García Alberto, Junquera Javier, Ordejón Pablo and Sánchez-Portal Daniel The Siesta method for ab initio order-N materials simulation. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2002. Vol. 14. pp. 2745–2779.
7. Eletsii A.V. Carbon nanotubes. *Phys. Usp.* 1997. Vol. 40. pp. 899–924. DOI: 10.1070/PU1997v040n09ABEH000282
8. Melchor S., Martin-Martinez F.J., Dobado J.A. CoNTub v2.0 – Algorithms for Constructing C3-Symmetric Models of Three-Nanotube Junctions. *J. Chem. Inf. Model*. 2011. Vol. 51. pp. 1492–1505.
9. Nanotube Modeler. <http://jcrystal.com/products/wincnt/> (26.04.2015).
10. *Programmy dlya EVM. Bazy dannykh. Topologii integral'nykh mikroskhem: Ofitsial'nyy byulleten'* (Computer programs. Database. Topographies of Integrated Circuits: Official Bulletin). 2012. Part 4.
11. "Tornado SUSU" Supercomputer. <http://supercomputer.susu.ac.ru/computers/tornado/> (26.04.2015).

Received 23 May 2015

<sup>1</sup> Sozykin Sergey Anatolevich is Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

E-mail: sergey.sozykin@gmail.com

<sup>2</sup> Beskachko Valeriy Petrovich is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

<sup>3</sup> Vyatkin German Platonovich is Corresponding Member of Russian Academy Science, Dr. Sc. (Chemistry), Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.