www.volsu.ru

DOI: https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2025.2.4

УДК 544.225.2
ББК 24.58

НОВАЯ ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ SCC DFTB ДЛЯ БОРА И НАТРИЯ: ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА ДОПИРОВАНЫХ НАТРИЕМ БОРНЫХ НАНОТРУБОК [1]

Дмитрий Андреевич Колосов

Доцент кафедры радиотехники и электродинамики,
Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
kolosovda@bk.ru
ул. Астраханская, 83, 410012 г. Саратов, Российская Федерация

Ольга Евгеньевна Глухова

Доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий кафедрой радиотехники и электродинамики,
Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
ул. Астраханская, 83, 410012 г. Саратов, Российская Федерация;
Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова
Министерства здравоохранения Российской Федерации,
glukhovaoe@info.sgu.ru
ул. Трубецкая, 8, стр. 2, 119048 г. Москва, Российская Федерация

Аннотация. В данной работе разработана новая параметризация метода SCC DFTB для атомов бора и натрия. Создание набора параметров включало расчет электронной части и построение отталкивающего потенциала параметризации Слэйтера – Костера. Полученные с использованием новой параметризации зонные диаграммы показали высокое соответствие результатам DFT расчетов для гексагональной ячейки натрия и борофена, особенно вблизи уровня Ферми. Разработанная параметризация обеспечила наименьшее отклонение по векторам трансляции и координатам атомов рассмотренных атомистических моделей по сравнению с существующими наборами matsci и ptbp. Рассмотренная на основе разработанной параметризации двуслойная борная нанотрубка с содержанием натрия показала снижение электропроводности за счет возникновения деформации кристаллической решетки.

Ключевые слова: параметризация, набор параметров, борная нанотрубка, борофен, натрий-ионная батарея, DFT, SCC DFTB.

© Колосов Д.А., Глухова О.Е., 2025

Введение

Активное развитие беспилотной авиации, мобильных устройств, электрокаров и электробусов привело к резкому росту использования литий-ионных батарей (ЛИБ) и, в частности, лития, стоимость которого постоянно растет. Перспективной и крайне недорогой заменой литию в металл-ионных батареях может служить натрий, однако существующие графитовые аноды имеют весьма низкую эффективность для натрия

(LiC_6 против NaC_{64}) [1]. На данный момент исследования в этой области направлены на поиск двумерных и одномерных материалов, способных заменить традиционные графитовые аноды. В рамках данной научной проблемы материалы на основе бора, такие как борофен и борные нанотрубки (далее – БНТ), представляют особый интерес благодаря высокой удельной емкости, и низкому диффузионному барьеру миграции ионов щелочных металлов [2–4]. В 2010 г. Х. Гао и др. синтезировали металлические многостенные нанотрубки из бора методом термического испарения [5]. Авторы обнаружили, что отдельные БНТ могут выдерживать очень высокие значения величины тока (80 мкА) и плотности тока (~$2{,}04 \cdot 10^{11}$ А·м^2) без разрушения. Эффективное использование БНТ в качестве анодного материала металл-ионных батарей требует прогностических расчетов, однако квантово-механическое моделирования электронных свойств и, в особенности, токопереноса в многослойных допированных щелочными металлами БНТ в рамках метода теории функционала плотности (DFT) является крайне ресурсоемкими. Высокую скорость в сочетании с квантово-механическим описанием может предложить полуэмпирический метод SCC DFTB в рамках пакета DFTB+ [6]. Метод SCC DFTB сочетает в себе два достоинства: сравнительно невысокие требования к вычислительным ресурсам и высокую точность энергетического описания межатомных взаимодействий в системах с большим разнообразием атомов [7–10]. Основополагающей составляющей метода SCC DFTB, от которой в наибольшей степени зависит физическая корректность получаемых результатов, является база наборов параметров Слейтера – Костера (параметризация Слейтера – Костера; далее – С-К) для различных видов межатомных взаимодействий. Именно параметризация определяет корректность воспроизведения метрических параметров кристаллической ячейки, энергетические характеристики зонной структуры, и, как следствие, все параметры электрических, механических и оптических свойств. На данный момент существуют несколько наборов параметров, разработанных для тех или иных задач и типов атомов [11]. Одним из таких наборов является параметризация ptbp разработанная в 2024 г., которая включает в себя практически всю таблицу Менделеева [12]. Данная параметризация приемлемо описывает электронные взаимодействия, но не совсем корректно учитывает особенности строения различных типов борофена и БНТ с допированными щелочными металлами. При этом надо отметить, что данный недостаток может быть устранен построением новых наборов С-К для борных 1D-/2D-наноструктур с содержанием натрия. Таким образом, в данной работе разработана новая С-К параметризация метода SCC DFTB для бор-натриевых структур, которая обеспечивает корректный расчет геометрических параметров строения кристаллической решетки одномерной и двумерной форм бора, а также физически корректные характеристики их электронных и электрофизических свойств. Верификация результатов, полученных по итогам применения созданной С-К параметризации – атомистических моделей борофена/БНТ и натрия проводилась с применением метода функционала плотности (DFT), реализованного в программном пакете SIESTA 5.2.2 [13] и GPAW [14]. Основу разработанной параметризации составляет набор параметров borg [15], который специализируется на бор-бор и бор-водородных структурах.

Материалы и методы

Описание параметризации B-Na метода SCC DFTB

Параметризация С-К состоит из двух частей: электронной части, в которую входят матричные элементы гамильтониана и отталкивающей части, с помощью которой описывается отталкивание двух ядер атомов.

В рамках метода SCC DFTB выражение для полной энергии описывается выражением (1):

$$E_{tot} = E_{band} + E_{scc} + E_{rep} \qquad (1)$$

где E_{band} отвечает за энергию занятых электронных состояний; E_{scc} – за взаимодействие электронных

плотностей; E_{rep} описывает энергию отталкивания атомных ядер; E_{band} и E_{scc} входят в электронную часть параметризации, а E_{rep} – в отталкивательную часть.

Энергия занятых состояний вычисляется путем суммирования собственных значений е гамильтониана, соответствующих заполненным электронным уровням. Недиагональные элементы гамильтониана описываются одноцентровыми и двухцентровыми интегралами. Двухцентровые интегралы вычисляются предварительно в виде таблиц с использованием правил преобразования Слейтера – Костера. Значительное ускорение квантово-механических расчетов в сравнении с методом DFT как раз и заключается в использовании заранее рассчитанных матричных элементов гамильтониана, сформированных в виде таблиц Слэйтера – Костера. Диагональные элементы гамильтониана описываются выражением (2) [16]:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}[\rho^0] + V_{conf}\right]\phi_\nu(r) = \varepsilon_\nu\phi_\nu(r), \quad (2)$$

где V_{eff} – эффективный потенциал, определяющийся энергией взаимодействия орбиталей μ и ν, которые принадлежат двум атомам; ρ^0 - электронная плотность; r – расстояние между атомами; V_{conf} – полиномиальный ограничивающий потенциал, определяющийся выражением (3):

$$V_{conf} = \left(\frac{r}{r_0}\right)^s . \quad (3)$$

Параметры r_0 и s – эмпирические параметры, которые могут иметь различные величины для каждой орбитали атома. Данный потенциал обеспечивает удержание электронной плотности в области радиуса r вблизи атома. Как правило, параметр r_0 и s имеет величину приблизительно в два раза большую по сравнению с ковалентным радиусом атома. За счет настройки и оптимизации параметров r_0 и s возможно добиться близкого совпадения зонных структур, полученных методом SCC DFTB и DFT. В данной работе создание электронной части параметризации и ее оптимизация была выполнена с использованием программы skprogs [17]. Расчеты методом DFT были выполнены с применением программы GPAW в режиме PAW (projector-augmented wave) с отсечкой (cutoff) 1000 eV и SIESTA 5.2.2.

Второе слагаемое в уравнении (1) E_{scc} учитывает изменение электронной плотности, возникающее из-за взаимодействия атомов друг с другом. Данное слагаемое описывает флуктуации плотности заряда по методу Малликена, а также учитывает кулоновское взаимодействие за счет обменно-корреляционного потенциала (в данной работе GGA-DFT) и параметра Хаббарда.

Третье слагаемое E_{rep} в уравнении (1) описывает отталкивание двух ядер атомов, которые не были учтены в E_{band} и E_{scc}. Данное взаимодействие представляется в виде суммы парных потенциалов между атомами i, j:

$$E_{rep} = \sum_{i<j} V_{rep_{i,j}}(r_{i,j}) , \quad (4)$$

где подгонка отталкивающего потенциала $V_{repi,j}$ осуществляется при помощи полиномиальных функций:

$$V_{rep}(r) = \sum_{p=2}^{6} c_p(r_{cut} - r)^p . \quad (5)$$

Данный потенциал должен быть короткодействующими и убывающими по мере увеличения расстояния между атомами. Радиус отсечки r_{cut} выбирается между расстояниями до первого и второго ближайшего атома рассматриваемой пары элементов. В данной работе подгонка потенциала $V_{rep}(r)$ и создание отталкивательного потенциала осуществлялась с использованием программы tango [18].

Результаты исследования

Верификация разработанной параметризации

На первом этапе были получены электронные части файлов Слэйтера-Костера для натрия и соединения натрий-бор. На рисунке 1 представлена зонная диаграмма для гексагональной ячейки натрия (группа симметрии P6/mmc) [19]. Красным цветом показаны зоны, полученные из расчета методом DFT в программе GPAW, синим цветом – зоны, полученные из расчета методом SCC DFTB в программе DFTB+. Как видно из рисунка, разработанная электронная часть параметриза-

ции хорошо описывает электронную структуру натрия, особенно вблизи энергии Ферми (на рисунке энергия Ферми смещена к нулю).

На рисунке 2 приведены зонные диаграммы борофена типа β_{12} с атомом Na на поверхности. Разработанный набор параметров несколько точнее описывает электронное взаимодействие бора с атомом натрия нежели набор ptbp, однако в точке S траектории обхода зоны Бриллюэна имеется разница в величине энергии зоны около 0.9 эВ. Не соответствие некоторых зон, полученных с помощью SCC DFTB, с зонами, полученными из DFT, есть результат приближенного вычисления матрицы гамильтониана из таблицы Слэйтера – Костера. Ключевое преимущество SCC DFTB – это скорость вычисления. Расчет зонной диаграммы рисунка 2 методом SCC DFTB занял приблизительно на два порядка меньше времени, чем метод DFT.

Сравнение геометрических параметров суперъячеек после оптимизации методом SCC DFTB

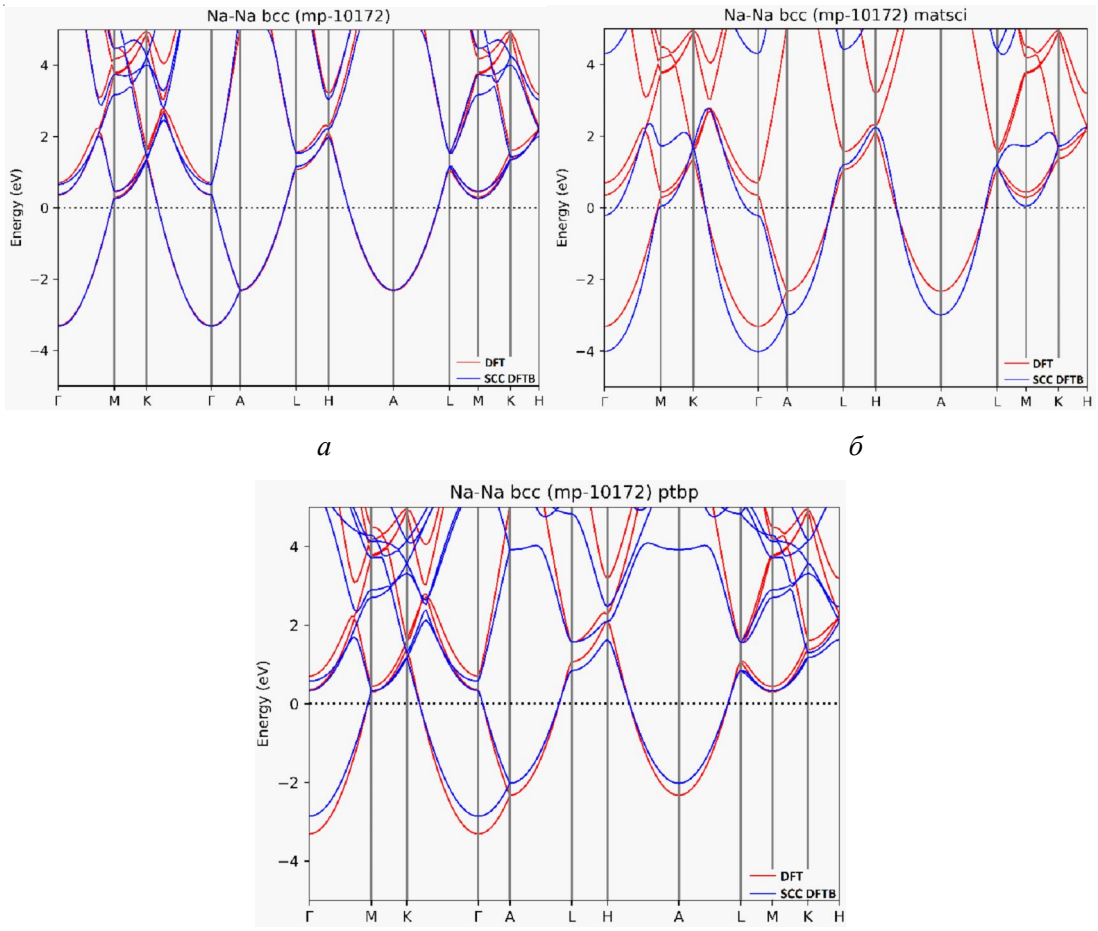
Для вычисления разницы по векторам трансляции (a, b, c) на начальном этапе рассчитывался модуль вектора для эталонной ячейки:

$$|\vec{a}| = \sqrt{a_{xx}^2 + a_{xy}^2 + a_{xz}^2}, \qquad (6)$$

и модуль вектора для ячейки, полученной в результате геометрической релаксации методом SCC DFTB:

$$|\overrightarrow{a'}| = \sqrt{a_{xx}^2{}' + a_{xy}^2{}' + a_{xz}^2{}'}\,. \qquad (7)$$

Далее происходило вычисление процентной разницы между модулем вектора $|\vec{a}|$ и $|\overrightarrow{a'}|$:



а *б*

в

Рис. 1. Рассчитанная зонная структура Na-Na с применением:

а – разработанной в работе электронной части параметризации;
б – электронной части параметризации matsci [20]; *в* – электронной части параметризации ptbp

$$Error_{vector_{\vec{a}}} = \frac{\left||\vec{a}| - |\vec{a'}|\right|}{\frac{|\vec{a}| + |\vec{a'}|}{2}} \cdot 100\% \ . \qquad (8)$$

Аналогичным образом происходило вычисление для векторов b, c. Итоговая ошибка по векторам трансляции есть результат суммы:

$$A \cdot l_{errror_{vectors}} = Error_{vector_{\vec{a}}} + \\ + Error_{vector_{\vec{b}}} + Error_{vector_{\vec{c}}}. \qquad (9)$$

Далее осуществлялся расчет разницы по координатам атомов:

$$\Delta coord(\text{}) = \frac{\sum_{i=1}^{N}|x_i - x_i'|}{\sum_{i=1}^{N}|x_i|} \cdot 100\%, \qquad (10)$$

где x_i – координата x i-го атома эталонной ячейки; x_i' координата x i'-го атома ячейки, полученной в результате геометрической релаксации методом SCC DFTB.

Таким же образом рассчитывается разница для координат каждого атома. В итоге происходило суммирование по всем трем осям:

$$All_{Error\ of\ coord} = \Delta coord(x) + \\ + \Delta coord(y) + \Delta coord(z), \qquad (11)$$

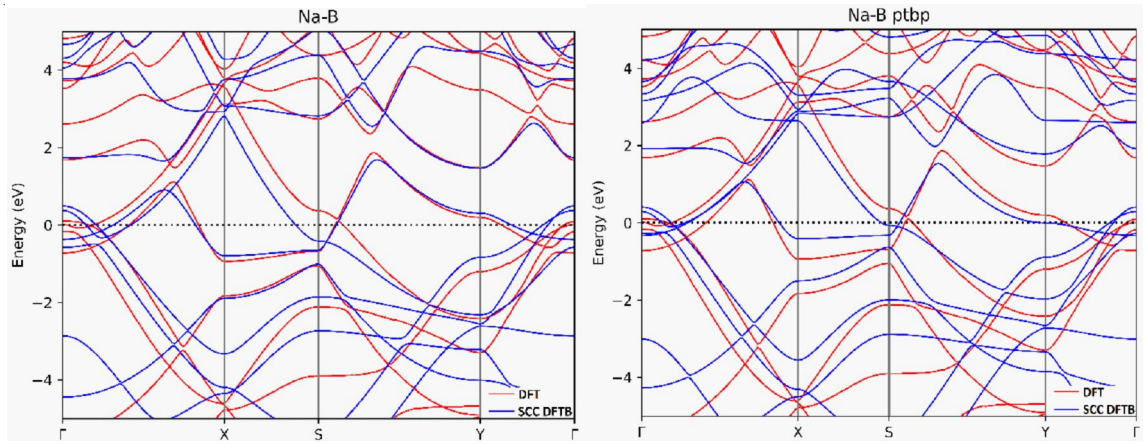
и вычисление итоговой разницы:

$$Error_{total} = All_{errorvectors} + All_{Eror\ of\ coord}. \qquad (12)$$

На следующем этапе с помощью программы GPAW и интерфейса ASE была сгенерирована база данных, которая включала в себя величины полной энергии и силы, действующие на атомы, для каждой суперъячейки Na. Создание базы данных для исследуемых структур заключалось в поочередной записи геометрических и энергетических параметров после одноточечного DFT расчета при пошаговом изменении первоначальной геометрии: сжатие, растяжение, скручивание и отрыв атома. В итоге полученная база данных была включена в расчет программы tango для создания потенциала отталкивания.

На рисунке 3 представлены равновесные атомистические модели гексагонального P6/mmc и кубического Fm3$\bar{m}$натрия [21], полученные из расчета DFT. На рисунке 2а показана суперъячейка P6/mmc в двух плоскостях: XY и XZ.

Отталкивающая часть параметризации определяет величину длин связи и векторов трансляции суперъячейки. При создании отталкивающей части требуется, чтобы длины связи и вектора решетки после геометрической релаксации методом SCC DFTB были равны или близки к результату геометрической релаксации методом DFT. На рисунке 4 показан результат геометрической релаксации методом SCC DFTB и DFT двух суперъячеек натрия. Красным цветом окрашены атомы натрия из расчета DFT, синим – SCC DFTB. Для атомов натрия существуют два набора параметров: matsci и ptbp. Как видно из рисунка 4, matsci существенно увеличил длины связи для ячеек P6/mmc и Fm3$\bar{m}$, но ptbp лучше подходит для описания P6/mmc ячейки.



а *б*

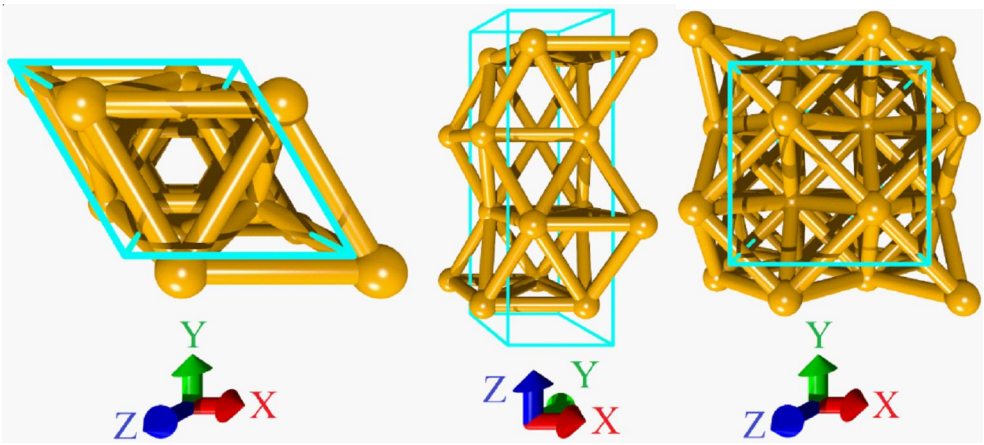
Рис. 2. Рассчитанная зонная структура борофена β_{12}+Na с применением:

а – разработанной в работе электронной части параметризации; *б* – электронной части параметризации ptbp

В таблице 1 приведены величины разницы в длинах связи атомов и векторов решетки. Эталоном являлась ячейка, прошедшая геометрическую релаксацию методом DFT – чем выше величина $Error_{total}$, тем больше различий между ячейкой из DFT и SCC DFTB.

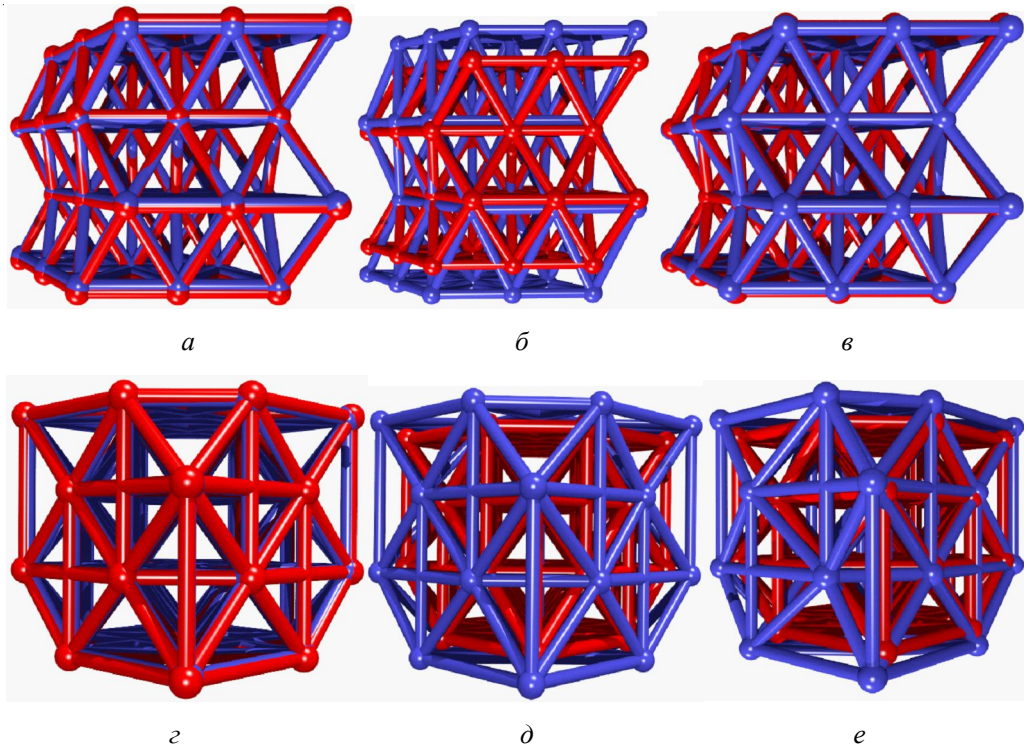
Как видно из таблицы, разработанная параметризация для натрия показала наименьшую среди других наборов величину $Error_{total}$ для двух ячеек.

Следующим этапом исследования было создание отталкивающего потенциала для ато-



а *б*

Рис. 3. Равновесные суперъячейки натрия:
а – гексагональная P6/mmc (mp-10172); *б* – кубическая Fm3̄m(mp-974558)



а *б* *в*

г *д* *е*

Рис. 4. Результат геометрической релаксации методом SCC DFTB суперъячеек Na (красным цветом показаны атомы суперъячеек прошедшие геометрическую релаксацию методом DFT, синим – методом SCC DFTB):
а – разработанная параметризация, суперъячейка P6/mmc; *б* – параметризация matsci, суперъячейка P6/mmc; *в* – параметризация ptbp, суперъячейка P6/mmc; *г* – разработанная параметризация, суперъячейка Fm3̄m ; *д* – параметризация matsci, суперъячейка Fm3̄m ; *е* – параметризация ptbp, суперъячейка Fm3̄m

мов B-Na. Для атомов B-B была использована параметризация borg. На рисунке 5 показаны равновесные суперъячейки борофена с атомом натрия на поверхности (релаксация методом DFT).

Рисунок 6 иллюстрирует результат геометрической релаксации атомистических моделей борофена методом SCC DFTB. Так как для соединений бора и натрия ныне существует только набор параметров ptbp, сравнение разработанной параметризации проводилось именной с ptbp. На рисунке 6а–в представлен результат релаксации с использованием предлагаемой параметризации, 6г–е иллюстрирует релаксацию с использованием ptbp. В таблице 2 представлены сравнительные данные для рассмотренных суперъячеек.

Рисунок 6г–е, а также результаты таблицы 2 показывают, что набор ptbp совершенно не приспособлен для описания взаимодействия борофена с атомами натрия, особенно для борофена $в_{12}$ и $ч_{3.}$ Суперъячейки полностью потеряли свою первоначальную форму. Однако разработанный набор параметров сохранил форму суперъячеек, что доказывает его применимость для описания взаимодействия борофена, Δ, β_{12} и χ_3 с атомами натрия.

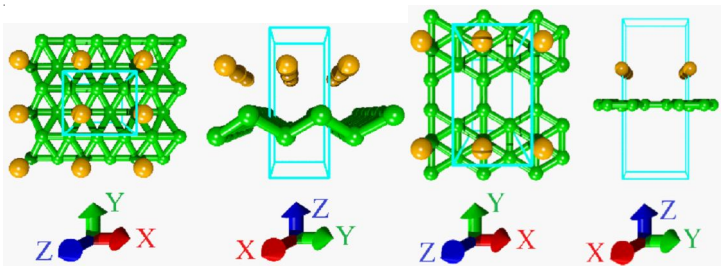
Влияние атомов натрия на электропроводность БНТ

Следующим этапом исследования было создание суперъчеек одностенных и двухстен-

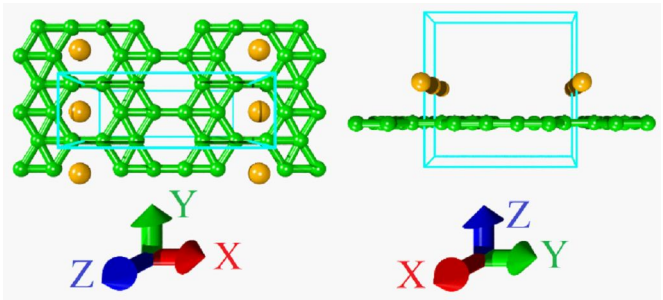
Таблица 1

Сравнение геометрических параметров гексагональной P6/mmc суперъячейки Na после релаксации методом SCC DFTB

Суперъячейка	Параметризация	$All_{error\ vectors}$	$All_{Error\ of\ coord}$	$Error_{total}$
$P6_3/mmc$	this work	5.46 %	2.26 %	7.72 %
	matsci	38.98 %	11.54 %	50.52 %
	ptbp	10.65 %	7.43 %	18.08 %
$Fm\bar{3}m$	this work	7.18 %	3.59 %	10.77 %
	matsci	50.89 %	29.47 %	80.36 %
	ptbp	57.84 %	28.85 %	86.69 %



а *б*



в

Рис. 5. Равновесные суперъячейки борофена с атомом Na. Геометрическая релаксация методом DFT:
а – триангулированный (Д борофен); *б* – $в_{12}$; *в* – $ч_3$

ных БНТ методом скручивания листа борофена. Предварительно методом DFT были получены равновесные атомистические модели одностенных БНТ диаметром ~1 нм и рассчитаны энергии формирования. Расчеты показали, что рассмотренные типы БНТ обладают схожей величиной энергии формирования: –6,258 эВ/атом для БНТ из Δ борофена; –6,274 эВ/атом для БНТ из β_{12} борофена; –6,273 эВ/атом для БНТ из $ч_3$ борофена. В качестве объекта исследования была выбрана БНТ составленная из χ_3, так как именно для этого типа борофена с атомами натрия разработанная параметризация имеет наибольшую величину $Error_{total}$ (наихудший случай).

На рисунке 7 представлены равновесные атомистические модели одностенных БНТ диаметром ~1 нм и ~1.8 нм, а также двустенной БНТ, составленной из двух одностенных. Рассмотренные БНТ имеют края типа зигзаг и хиральность (11,0) и (20,0). Выбор данных диаметров обусловлен требованием ван дер Ваальсового радиуса для бора 2 Е между на-

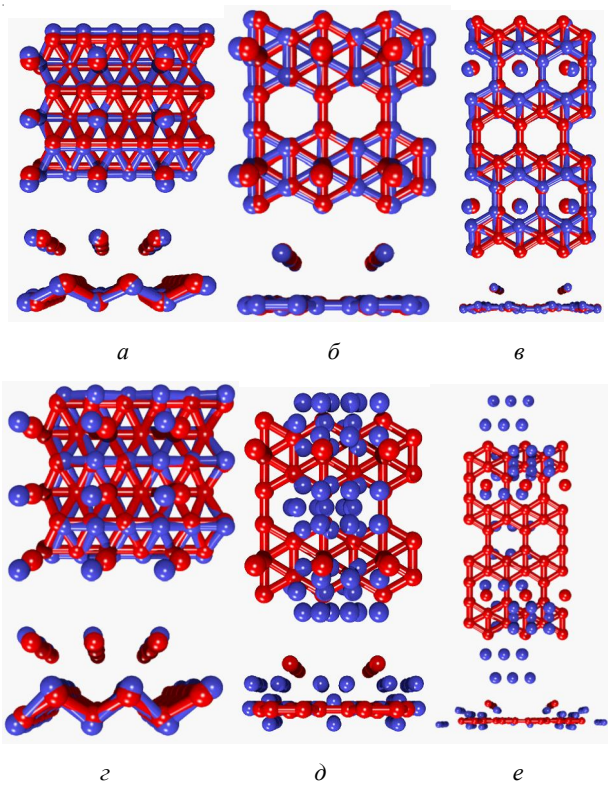


Рис. 6. Результат геометрической релаксации методом SCC DFTB суперъячеек борофена с атомом Na. Красным цветом показаны атомы суперъячеек прошедшие геометрическую релаксацию методом DFT, синим – методом SCC DFTB:

а – триангулированный; *б* – $в_{12}$; *в* – $ч_3$

Таблица 2

Сравнение геометрических параметров листов борофена с атомом Na на поверхности

Суперъячейка	Параметризация	$All_{error\,vectors}$	$All_{Error\ of\ coord}$	$Error_{total}$
Δ + Na	this work	12.54 %	15.62 %	28.16 %
	ptbp	12.57 %	41.37 %	53.94 %
β_{12} + Na	this work	10.04 %	8.03 %	18.07 %
	ptbp	95.87 %	324.05 %	419.92 %
χ_3 + Na	this work	10.09 %	36.77 %	46.86 %
	ptbp	110.79 %	556.47 %	667.26 %

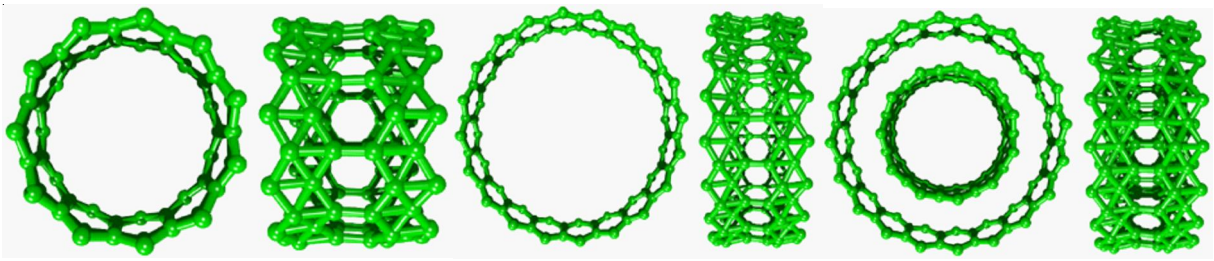
нотрубками. В процессе геометрической релаксации и поиска равновесного состояния были включены дисперсионные взаимодействия в виде использования потенциала Леннард-Джонса. Вектор трансляции двуслойной БНТ составил 8.58 Е.

Далее в рамках формализма Ландауэра – Буттикера и неравновесных функций Грина – Келдыша были проведены расчеты функции пропускания электронов (ФПЭ) и расчет электропроводности для рассматриваемых БНТ. На рисунке 8 представлена ФПЭ для БНТ (11,0), (20,0) и (20,0)@(11,0). Для БНТ (11,0) на уровне Ферми число каналов проводимости составляет 11 ед, для БНТ (20,0) 15 ед., и для трубки (20,0)@(11,0) уже 28 ед. Расчет электропроводности показал следующие величины сопротивления: БНТ (11,0) 1.22 кОм; БНТ (20,0) 0.87 кОм; БНТ (20,0)@(11,0) 0.495 кОм. Стоит отметить, что сопротивление одностенных углеродных нанотрубок схожего диаметра на порядок выше (не более двух каналов проводимости на уровне Ферми).

Заключительным этапом исследования являлась посадка атомов натрия на поверхность двуслойной БНТ. Были рассмотрены два случая: посадка натрия только на внешнюю БНТ и посадка как на внешнюю, так и на внутреннюю БНТ (см. рис. 9).

В случае посадки атомов натрия как на внутреннюю, так и на внешнюю БНТ наблюдается деформация кристаллической решетки за счет образования связей с атомами натрия, расположенных между слоями. Энергия связи атомов натрия была рассчитана по формуле (13):

$$E_{bind} = \frac{\left[E_{2BNT+\mathrm{Na}} - \left(E_{2BNT} + (E_{\mathrm{Na}} * n)\right)\right]}{n}, \quad (13)$$



а *б* *в*

Рис. 7. Равновесные атомистические модели БНТ, составленных из скрученного борофена $ч_3$.
Хиральность БНТ:
а – (11,0); *б* – (20,0); *в* – (20,0)@(11,0)

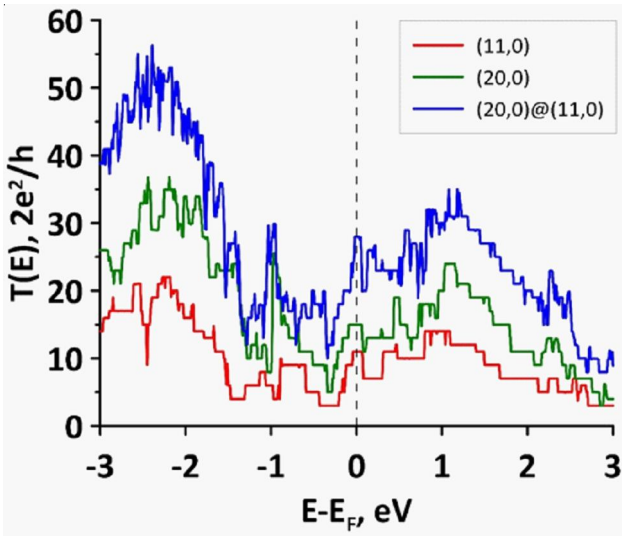


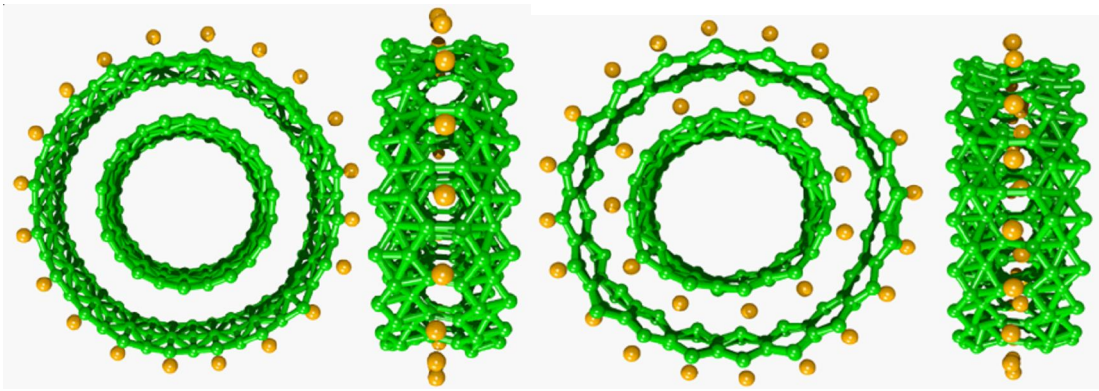
Рис. 8. Кривые ФПЭ для БНТ (11,0), (20,0) и (20,0)@(11,0)

где $E_{2BNT+Na}$ – полная энергия двуслойной БНТ с атомами натрия; E_{2BNT} – полная энергия равновесной двуслойной БНТ; E_{Na} – полная энергия атома натрия; n – количество атомов натрия.

Для случая посадки натрия в два слоя энергия связи атома натрия составила –5,82 эВ, а в случае посадки только на внешнюю поверхность –4,02 эВ. Атомы натрия, расположенные внутри нанотрубки, образуют связи как с трубкой (20,0), так и с трубкой (11,0), что приводит к росту энергии связи в область отрицательных значений.

На рисунке 10 представлена ФПЭ для случая отсутствия натрия на двуслойной БНТ и при его наличии в двух слоях. С появлением атомов натрия электрическое сопротивление возросло с 0.495 кОм, до 3.25 кОм. Значительный рост сопротивления можно связать с возникновением деформации БНТ и дефектов решетки несмотря на то, что атомы натрия передали часть заряда БНТ.

Несмотря на снижение электропроводности допированные натрием БНТ показывают отсутствие запрещенной зоны на уровне Ферми. С другой стороны, чистые многослойные БНТ могут использоваться в качестве наноразмерных высокоэффективных нанопроводников электрического тока.



а *б*

Рис. 9. Посадка атомов натрия на поверхность БНТ:
а – Na только в составе БНТ (20,0);
б – Na в составе БНТ (20,0)@(11,0)

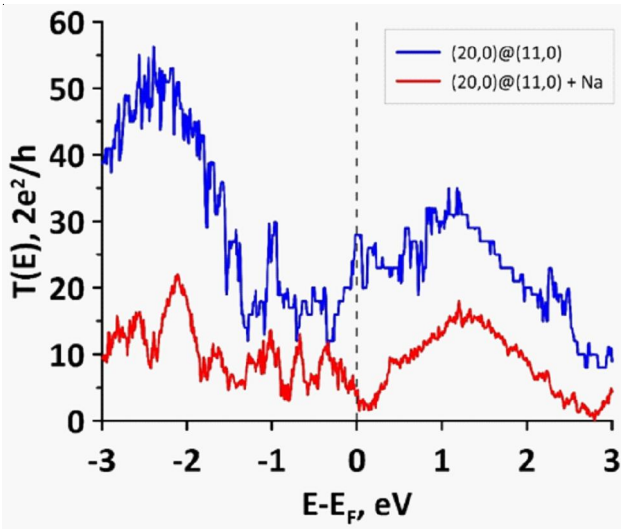


Рис. 10. Кривые ФПЭ для незаполненной и заполненной натрием БНТ

Выводы

В данной работе была разработана новая параметризация Слэйтера-Костера для атомов Na-Na и B-Na метода SCC DFTB. Созданный набор параметров включает как электронную, так и отталкивающую части, что позволило обеспечить корректное описание как электронной структуры, так и геометрических свойств моделируемых систем. Зонные диаграммы натрия и борофена, рассчитанные с использованием разработанных параметров, хорошо согласуются с DFT-результатами, особенно вблизи уровня Ферми. Геометрическая релаксация суперъячеек Na и борофена с атомом Na на поверхности показала значительно меньшее отклонение от эталонных DFT-геометрий в сравнении с существующими параметризациями matsci и ptbp. На основе разработанной параметризации были проведены исследования взаимодействия двуслойной БНТ с атомами натрия на поверхности и в слоях БНТ. Проведенный анализ продемонстрировал, что при отсутствии деформаций кристаллической решетки борные нанотрубки обладают чрезвычайно высокой электропроводностью. При наличии атомов натрия в составе БНТ возникает деформация решетки, которая приводит к снижению электропроводности несмотря на переданный от атомов натрия заряд.

ПРИМЕЧАНИЕ

[1] Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 24-79-00242).

This work has been supported by the grant of the Russian Science Foundation, RSF 24-79-00242.

REFERENCES

1. Luo W., Shen F., Bommier C., Zhu H., Ji X., Hu L. Na-Ion Battery Anodes: Materials and Electrochemistry. *Acc. Chem. Res.*, 2016, vol. 49, no. 2, pp. 231-240. DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00482

2. Jiang H.R., Lu Z., Wu M.C., Ciucci F., Zhao T.S. Borophene: A Promising Anode Material Offering High Specific Capacity and High Rate Capability for Lithium-Ion Batteries. *Nano Energy*, 2016, vol. 23, pp. 97-104. DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.03.013

3. Wang Z.-Q., Lü T.-Y., Wang H.-Q., Feng Y.P., Zheng J.-C. Review of Borophene and Its Potential Applications. *Front. Phys.*, 2019, vol. 14, p. 33403. DOI: 10.1007/s11467-019-0884-5

4. Rao D., Zhang L., Meng Z., Zhang X., Wang Y., Qiao G., Shen X., Xia H., Liu J., Lu R. Ultrahigh Energy Storage and Ultrafast Ion Diffusion in Borophene-Based Anodes for Rechargeable Metal Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, pp. 2328-2338. DOI: 10.1039/C6TA09730H

5. Liu F., Shen C., Su Z., Ding X., Deng S., Chen J., Xu N., Gao H. Metal-Like Single Crystalline Boronnanotubes: Synthesis and in Situ Study on Electric Transport and Field Emission Properties. *J. Mater. Chem.*, 2010, vol. 20, p. 2197. DOI: 10.1039/B919260C

6. Hourahine B., Aradi B., Blum V., Bonafé F., Buccheri A., Camacho C., Cevallos C., Deshaye M.Y., Dumitricã T., Dominguez A., Ehlert S., Elstner M., van der Heide T., Hermann J., Irle S., Kranz J.J., Köhler C., Kowalczyk T., Kubaø T., Lee I.S., Lutsker V., Maurer R.J., Min S.K., Mitchell I., Negre C., Niehaus T.A., Niklasson A.M.N., Page A.J., Pecchia A., Penazzi G., Persson M.P., Øezáè J., Sánchez C.G., Sternberg M., Stöhr M., Stuckenberg F., Tkatchenko A., Yu V.W.-z., Frauenheim T. DFTB+, a Software Package for Efficient Approximate Density Functional Theory Based Atomistic Simulations. *J. Chem. Phys.*, 2020, vol. 152, no. 12, p. 124101. DOI: 10.1063/1.5143190

7. Tang X., Chen J., Chen Y. A Density Functional Based Tight Binding (DFTB+) Study on the Sulfidization-Xanthate Flotation Mechanism of Cerussite. *Appl. Surf. Sci.*, 2023, vol. 612, p. 155677. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.155677

8. Chen Y., Liu M., Chen J., Li Y., Zhao C., Mu X. A Density Functional Based Tight Binding (DFTB+) Study on the Sulfidization-Amine Flotation Mechanism of Smithsonite. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, vol. 458, pp. 454-463. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.07.014

9. Kolosov D.A., Mitrofanov V.V., Slepchenkov M.M., Glukhova O.E. Thin Graphene-Nanotube Films for Electronic and Photovoltaic Devices: DFTB Modeling. *Membranes*, 2020, vol. 10, no. 11, p. 341. DOI: 10.3390/membranes10110341

10. Lian M.H., Yoon T.L., Lim T.L. DFTB Parameterization and Its Application for the Global Minimum Search of the Small Boron-Carbon Clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 2019, vol. 716, pp. 207-210. DOI: 10.1016/j.cplett.2018.12.023

11. *DFTB+*. URL: https://dftb.org/parameters/download

12. Cui M., Reuter K., Margraf J.T. Machine Learning for Computational Heterogeneous Catalysis. *J. Chem. Theory Comput.*, 2024, vol. 20, no. 12, pp. 5276-5290. DOI: 10.1021/acs.jctc.4c00228

13. García A., Papior N., Akhtar A., Artacho E., Blum V., Bosoni E., Brandimarte P., Brandbyge M., Cerdá J.I., Corsetti F., Cuadrado R., Dikan V., Ferrer J.,

Gale J., García-Fernández P., García-Suárez V.M., García S., Huhs G., Illera S., Korytár R., Koval P., Lebedeva I., Lin L., López-Tarifa P., Mayo S.G., Mohr S., Ordejón P., Postnikov A., Pouillon Y., Pruneda M., Robles R., Sánchez-Portal D., Soler J.M., Ullah R., Yu V.W.-z., Junquera J. SIESTA: Recent Developments and Applications. *J. Chem. Phys.*, 2020, vol. 152, no. 20, p. 204108. DOI: 10.1063/5.0005077

14. Mortensen J.J., Larsen A.H., Kuisma M., Ivanov A.V., Taghizadeh A., Peterson A., Haldar A., Dohn A.O., Schäfer C., Jónsson E.Ö., Hermes E.D., Nilsson F.A., Kastlunger G., Levi G., Jónsson H., Häkkinen H., Fojt J., Kangsabanik J., Sødequist J., Lehtomäki J., Heske J., Enkovaara J., Winther K.T., Dulak M., Melander M.M., Ovesen M., Louhivuori M., Walter M., Gjerding M., Lopez-Acevedo O., Erhart P., Warmbier R., Würdemann R., Kaappa S., Latini S., Boland T.M., Bligaard T., Skovhus T., Susi T., Maxson T., Rossi T., Chen X., Schmerwitz Y.L.A., Schiøtz J., Olsen T., Jacobsen K.W., Thygesen K.S. GPAW: An Open Python Package for Electronic Structure Calculations. *J. Chem. Phys.*, 2024, vol. 160, p. 092503. DOI: 10.1063/5.0182685

15. Grundkötter-Stock B., Bezugly V., Kunstmann J., Cuniberti G., Frauenheim T., Niehaus T.A. SCC-DFTB Parametrization for Boron and Boranes. *J. Chem. Theory Comput.*, 2012, vol. 8, no. 3, pp. 1153-1163. DOI: 10.1021/ct200722n

16. Yin D., Qiu Z., Li P., Li Z. A Molecular Dynamics Study of Carbon Dimerization on Cu(111) Surface with Optimized DFTB Parameters. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2018, vol. 34, pp. 1116-1123. DOI: 10.3866/PKU.WHXB201801151

17. *Skprogs*. URL: https://github.com/dftbplus/skprogs/tree/main

18. Van den Bossche M., Grönbeck H., Hammer B. Tight-Binding Approximation-Enhanced Global Optimization. *J. Chem. Theory Comput.*, 2018, vol. 14, no. 5, pp. 2797-2807.

19. *Mp-10172*. URL: https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-10172?chemsys=Na

20. Frenzel J., Oliveira A.F., Jardillier N., Heine T., Seifert G. Semi-Relativistic, Self-Consistent Charge Slater-Koster Tables for Density-Functional Based Tight-Binding (DFTB) for Materials Science Simulations. *TU-Dresden*, 2004–2009.

21. *Mp-974558*. URL: https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-974558?material_ids=mp-974558

A NEW PARAMETERIZATION OF SCC DFTB FOR BORON AND SODIUM: STUDYING THE ELECTRON TRANSPORT OF SODIUM-DOPED BORON NANOTUBES

Dmitry A. Kolosov

Associate Professor, Department of Radio Engineering and Electrodynamics,
Saratov National Research State University named after N.G. Chernyshevsky
kolosovda@bk.ru
Astrakhanskaya St, 83, 410012 Saratov, Russian Federation

Olga E. Glukhova

Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Department of Radio Engineering and Electrodynamics,
Saratov National Research State University named after N.G. Chernyshevsky,
Astrakhanskaya St, 83, 410012 Saratov, Russian Federation;
First Moscow State Medical University named after I.M. Sechenov
of the Ministry of Health of the Russian Federation,
glukhovaoe@info.sgu.ru
Trubetskaya St, 8, Bld. 2, 119048 Moscow, Russian Federation

Abstract. In this paper, a new parameterization of the SCC DFTB method for boron and sodium atoms is developed. The creation of a parameter set included the calculation of the electronic part and the construction of the parameterization potential of the Slater-Coster parameterization. The band diagrams obtained using the new parameterization showed high agreement with the results of DFT calculations for the hexagonal cell of sodium and borophene,

especially near the Fermi level. The developed parameterization provided the smallest deviation in the translation vectors and atomic coordinates of the considered atomistic models compared to the existing matsci and ptbp sets. A two-layer boron nanotube containing sodium considered on the basis of the developed parameterization showed a decrease in electrical conductivity due to the occurrence of lattice deformation.

Key words: parameterization, parameter set, boron nanotube, borophene, sodium-ion battery, DFT, SCC DFTB.