

Структура соединений однослойных углеродных нанотрубок на основе комбинированных топологических дефектов 5–7 и 4–8

© Е.А. Беленков, Ю.А. Зинатулина

Челябинский государственный университет,
Челябинск, Россия

E-mail: belenkov@csu.ru

(Поступила в Редакцию 30 марта 2009 г.)

Методами молекулярной механики рассчитаны структуры парных соединений zigzag–zigzag, armchair–zigzag, zigzag–chiral, armchair–armchair, armchair–chiral, chiral–chiral однослойных углеродных нанотрубок диаметром от 1.5 до 5 Å на основе комбинированных топологических дефектов 5–7 и 4–8. Установлено, что при помощи комбинированного топологического дефекта 5–7 возможно сформировать переходы между парами однослойных углеродных нанотрубок любой проводимости, хиральности и диаметра, в то время как при помощи дефекта 4–8 возможно получить соединения только между трубками с одинаковым типом проводимости. Углы между осями соединяющихся нанотрубок лежат в диапазонах 145–180° и 112–178° для соединений на основе комбинированных топологических дефектов 5–7 и 4–8 соответственно. Установлено наличие взаимосвязей между структурными параметрами соединений и относительным расположением простых топологических дефектов в составе комбинированных.

1. Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ), синтезированные Ииджимой в 1991 г. [1], являются уникальными макромолекулярными системами, они сочетают в себе свойства молекул и твердого тела. Среди наиболее интересных свойств нанотрубок в первую очередь следует отметить связь между их структурными и электронными характеристиками. Ширина запрещенной зоны углеродной нанотрубки определяется ее хиральностью (ориентацией углерод-углеродных связей относительно оси нанотрубки [2,3]) и диаметром. Теоретические публикации, предсказывающие возможность варьирования свойств углеродных однослойных нанотрубок от металлических до полупроводниковых, появились практически сразу после их открытия [4,5], однако только в 1996 г. были выполнены экспериментальные измерения проводимости на отдельных нанотрубках, подтвердившие теоретические расчеты [6,7]. Уникальные электронные свойства нанотрубок делают их перспективным материалом для использования в наноэлектронных устройствах, на основе соединений металлических и полупроводниковых трубок [2,3,8]. Возможность образования различных соединений между однослойными УНТ различного диаметра и хиральности установлена экспериментально [9]. Структура парных соединений однослойных УНТ на основе комбинированного топологического дефекта 5–7, названных локтевыми сгибами, была теоретически исследована в ряде работ [10–13]. Однако, как показывает теоретический анализ, возможны соединения и при помощи других двойных комбинированных топологических дефектов — 4–8, а также тройных — 4–7–7, 5–5–8 и 4–5–9 [14,15]. Данные дефекты экспериментально не наблюдали, однако в борнитридных нанотрубках, имеющих аналогичную углеродным гексагональную структуру, установлено появление пары дефектов 4–8 [16]. Это дает основание предполагать, что и

в УНТ такие дефекты могут существовать. В настоящей работе исследовалась структура и закономерности формирования соединений между парами однослойных углеродных нанотрубок различной хиральности и диаметра при помощи парных комбинированных топологических дефектов 5–7 и 4–8.

2. Структурная модель и методика расчетов

Геометрическая оптимизация структуры отдельных нанотрубок и расчет структуры соединений УНТ на основе дефектов 5–7 и 4–8 были выполнены методом молекулярной механики (MM^+) [17].

На первом этапе исследования выполнялся расчет геометрически оптимизированной структуры фрагментов отдельных нанотрубок различной хиральности. Были рассчитаны структуры 15 однослойных УНТ, имеющих диаметр от 1.5 до 5 Å. Рассчитывалась структура фрагментов нанотрубок, имеющих открытые концы, поэтому при их геометрической оптимизации оборванные углерод-углеродные связи на концах компенсировались атомами водорода.

Формирование соединений нанотрубок на основе дефекта 5–7 осуществлялось путем замены двух гексагонов на одном из концов исходной нанотрубки простыми топологическими дефектами — пентагоном и гептагоном, т.е. добавлением парного комбинированного топологического дефекта 5–7. Затем исходная нанотрубка достраивалась путем добавления отдельных атомов углерода к концу, содержавшему топологический дефект. В результате формировалась новая нанотрубка, соединяющаяся с исходной при помощи локтевого сгиба. Была рассчитана структура более двухсот возможных соединений между углеродными нанотрубками, имеющими диаметр менее 5 Å. Различные соединения на

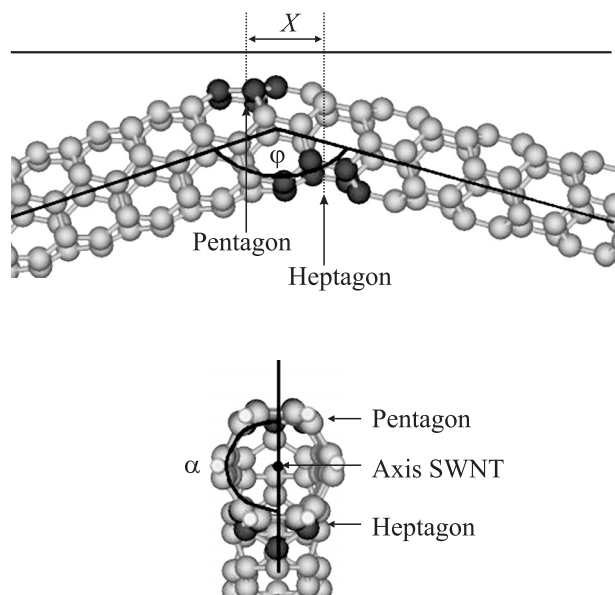


Рис. 1. Структурные параметры на примере armchair–zigzag соединения пары однослойных нанотрубок (SWNT — Single-walled nano tube) (3,3)–(4,0).

основе одинаковых исходных нанотрубок получались как следствие различного относительного расположения пяти- и семиугольника. Парные соединения однослойных нанотрубок при помощи комбинированного дефекта 4–8 были построены по методике, аналогичной описанной выше для соединений на основе дефекта 5–7. В результате моделирования было построено 147 соединений нанотрубок такого типа. В зависимости от относительного расположения простых топологических дефектов в составе комбинированного возможны переходы от исходных трубок к различным нанотрубкам.

Структура парных соединений однослойных УНТ характеризовалась несколькими параметрами: углом локтевого сгиба φ (т.е. углом между осями соединенных трубок), разностью углов хиральности $\Delta\theta$ и диаметров ΔD соединяющихся нанотрубок. Относительное расположение простых дефектов 5 и 7 или 4 и 8 в месте сгиба описывали при помощи двух параметров — угла α между осями, проходящими через центры каждого из дефектов и осью нанотрубки, а также расстоянием X между проекциями центров дефектов на прямую, проходящую через вершину локтевого сгиба так, чтобы углы между этой прямой и осями нанотрубок были одинаковыми (рис. 1).

3. Результаты исследования

В результате моделирования была рассчитана геометрически оптимизированная структура более двух сотен парных соединений однослойных нанотрубок на основе дефекта 5–7 и более сотни пар соединений на основе дефекта 4–8 с диаметрами ме-

нее 5 Å всех возможных хиральностей: zigzag–zigzag, armchair–zigzag, zigzag–chiral, armchair–armchair, armchair–chiral, chiral–chiral. Примеры соединений на основе нанотрубок zigzag хиральности (4,0) с различными типами дефектов представлены на рис. 2, численные значения углов локтевых сгибов представлены в табл. 1 и 2 для соединений на основе топологических дефектов 5–7 и 4–8 соответственно.

Анализ полученных результатов показывает, что при помощи комбинированного топологического дефекта пятиугольник–семиугольник возможно сформировать переходы между парами различных трубок любой хиральности и диаметра, так что возможно формирование соединений между металлической и металлической, полупроводниковой и полупроводниковой, а также металлической и полупроводниковой нанотрубками (табл. 1). На основе же дефекта 4–8 допустимыми типами соединений являются только соединения между нанотрубками одинакового типа проводимости (табл. 2). Соединений металлических нанотрубок с полупроводниковыми на основе дефекта 4–8, представляющих наибольший практический интерес, обнаружить не удалось. Кроме того, впервые было установлено, что для соединений двух chiral нанотрубок на основе дефекта 5–7 и для соединений типа zigzag–zigzag, zigzag–chiral, armchair–armchair, armchair–chiral, chiral–chiral, получаемых при помощи дефекта 4–8, возможны два способа соединения, характеризующиеся разными углами локтевых сгибов и различным относительным расположением дефектов (рис. 3), однако при этом расстояние X между

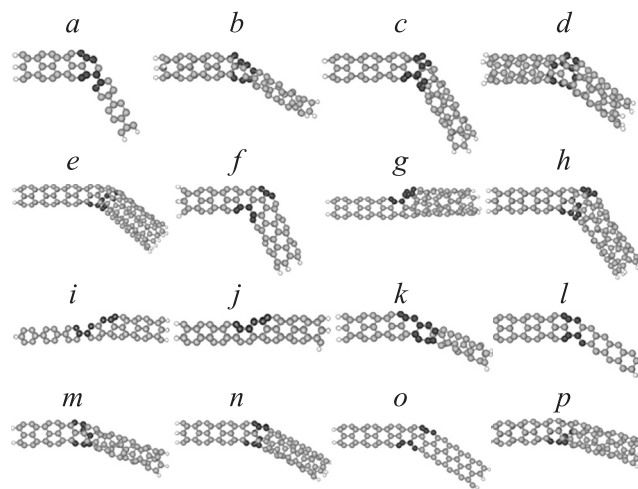


Рис. 2. Структура локтевых сгибов, возникающих при помощи комбинированного топологического дефекта 4–8: *a* — (4,0)–(2,0), *b* — (4,0)–(2,1), *c* — (4,0)–(3,1), *d* — (4,0)–(3,2), *e* — (4,0)–(4,3), *f* — (4,0)–(5,0), *g* — (4,0)–(5,1), *h* — (4,0)–(4,2); на основе топологического дефекта 5–7: *i* — (4,0)–(2,0), *j* — (4,0)–(3,0), *k* — (4,0)–(2,1), *l* — (4,0)–(2,2), *m* — (4,0)–(3,1), *n* — (4,0)–(3,2), *o* — (4,0)–(3,3), *p* — (4,0)–(4,1). Темным выделены топологические дефекты 5–7 или 4–8, за счет которых обеспечивается соединение нанотрубок разной хиральности.

Таблица 1. Значения углов локтевых сгибов φ (deg) для соединений однослойных УНТ диаметром менее 5 \AA на основе дефекта 5–7, а также характеристики УНТ: D — диаметр, θ — угол хиральности, Π — проводимость (м — металлическая, п/п — полупроводниковая), X — хиральность (zz — zigzag, arm — armchair, ch — chiral (курсивом выделены нанотрубки с полупроводниковыми свойствами, жирным шрифтом углы локтевых сгибов для соединений металлических УНТ с полупроводниковыми))

УНТ	(2,0)	(2,1)	(3,0)	(2,2)	(3,1)	(4,0)	(3,2)	(4,1)	(5,0)	(3,3)	(4,2)	(5,1)	(6,0)	(4,3)	(5,2)
(2,0)	–	157	180	151	159	176	152	166	174	152	155	167	174	153	153
					172		173	166			151	164		172	149
(2,1)	157	155	157	155	153				151	166			152		
(3,0)	180	157	–	150	160	180	151	161	176	148	150	164	178	148	155
(2,2)	151	155	150	–	156	146	168	151	146	180	159	149	146	171	153
		172					164	174			148	170		150	175
(3,1)	159		160	156	150	157	151	148	157	156	170	147	157		
(4,0)	176	153	180	146	157	–	149	161	180	145	151	163	178	145	155
		173			164			157			169	145		161	163
(3,2)	152		151	168	151	149	158	146	147	167	152	155	146		
		166						146						147	170
(4,1)	166	166	161	151	174	161	146	148	160	150	146	176	160	147	
					148		157				166	150		157	
(5,0)	174	151	176	146	157	180	147	160	–	145	151	163	180	146	153
(3,3)	152	166	148	180	156	145	167	150	145	–	161	148	145	170	156
		151			148	151	169	146			145	161		168	175
(4,2)	155		150	159	170	151	152	166	151	161	148	161	150	154	147
		164			170		145	176			145	151		146	166
(5,1)	167		164	149	147	163	155	150	163	148	161	151	163	153	
(6,0)	174	152	178	146	157	178	146	160	180	145	150	163	–	145	153
		172			150		161	147			168	146		162	150
(4,3)	153		148	171	145	145	161	157	146	170	154	153	145	162	163
		172			150		161	147			168	146		162	150
(5,2)	153	149	155	153	175	155	163	170	153	156	175	166	153	150	145
											147			163	
$D, \text{ \AA}$	1.57	2.07	2.35	2.71	2.82	3.13	3.41	3.59	3.91	4.07	4.14	4.36	4.70	4.76	4.89
$\theta, ^\circ$	0	19.1	0	30.0	13.9	0	23.4	10.9	0	30.0	19.1	8.9	0	25.3	16.1
Π	п/п	п/п	м	м	п/п	п/п	п/п	м	п/п	м	п/п	п/п	м	п/п	м
X	zz	ch	zz	arm	ch	zz	ch	ch	zz	arm	ch	ch	zz	ch	ch

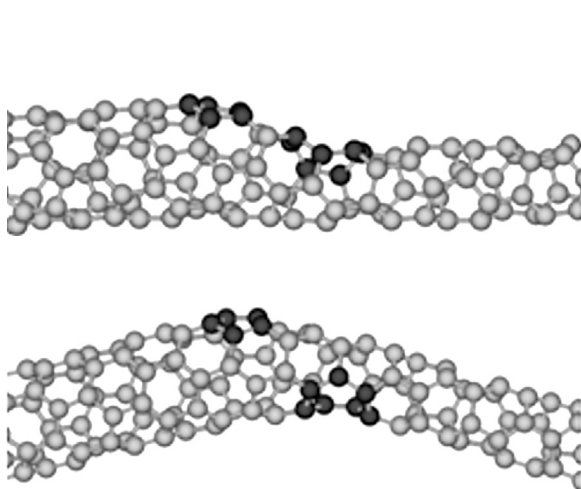


Рис. 3. Различная структура chiral–chiral соединения пары однослойных нанотрубок (5,1)–(3,1), полученного при помощи топологического дефекта 5–7.

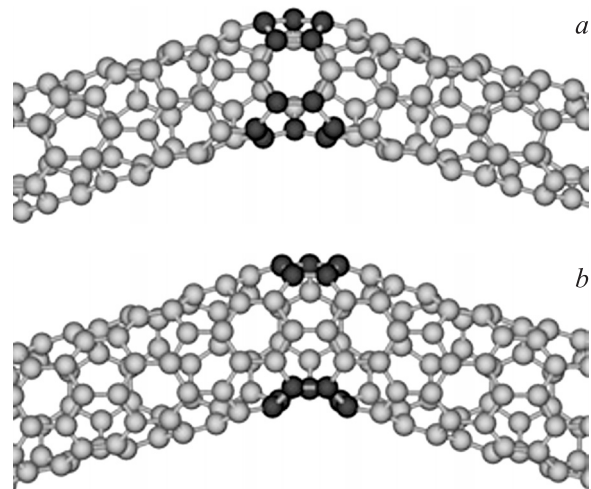


Рис. 4. Структура парных соединений одинаковых chiral однослойных нанотрубок на основе дефекта 5–7. *a* — (4,2)–(4,2), *b* — (5,2)–(5,2).

Таблица 2. Значения углов сгибов φ (deg) для соединений однослойных УНТ диаметром менее 5 \AA на основе дефекта 4–8, а также характеристики УНТ (обозначения те же, что в табл. 1)

УНТ	(2,0)	(2,1)	(3,0)	(2,2)	(3,1)	(4,0)	(3,2)	(4,1)	(5,0)	(3,3)	(4,2)	(5,1)	(6,0)	(4,3)	(5,2)
(2,0)	–	132			155	119	133		171		154	121		134	
(2,1)	132	132			117 141	149	172 126		129		145 119	162 140		166	
(3,0)			112	137				161 115		133			177 116		152
(2,2)			137	116				147 124			116 178		134		120
(3,1)	155	117 141			137	118	116 141		156		131 171	124		145	
(4,0)	119	149			118	–	140		115		121	163		139	
(3,2)	133	172 126			116 141	140	118		128		117 148	130 158		176	
(4,1)			161 115	147 124				116 144			144 121		159 117		
(5,0)	171	129			156	115	128		–		145	114		126	
(3,3)			133	116 178				144 121		114			131		154
(4,2)	154	145 119			131 171	121	117 148		145		123	116 128		115 150	
(5,1)	121	162 140			124	163	130 158		114		116 128			149	
(6,0)			177 116	134				159 117			131		113		149 117
(4,3)	134	166			145	139	176		126		115 150	149		115	
(5,2)			152	120				168			154		149 117		127
	(2,0)	(2,1)	(3,0)	(2,2)	(3,1)	(4,0)	(3,2)	(4,1)	(5,0)	(3,3)	(4,2)	(5,1)	(6,0)	(4,3)	(5,2)
$D, \text{ \AA}$	1.57	2.07	2.35	2.71	2.82	3.13	3.41	3.59	3.91	4.07	4.14	4.36	4.70	4.76	4.89
$\theta, ^\circ$	0	19.1	0	30.0	13.9	0	23.4	10.9	0	30.0	19.1	8.9	0	25.3	16.1
Π	п/п	п/п	м	м	п/п	п/п	п/п	м	п/п	м	п/п	п/п	м	п/п	м
X	zz	ch	zz	arm	ch	zz	ch	ch	zz	arm	ch	ch	zz	ch	ch

центрами дефектов остается для обоих способов соединения одинаковым.

Кроме того, было установлено, что при помощи дефекта 4–8, так же как и при помощи дефекта 5–7, удастся соединить трубки с одинаковыми индексами, т. е. получается соединения типа $(m_1, n_1) - (m_1, n_1)$. Однако такие соединения удастся получить не между всеми типами трубок; так, при помощи дефекта 4–8 удастся получить соединение типа $(m_1, n_1) - (m_1, n_1)$ только между всеми трубками armchair и chiral хиральности и между трубками zigzag, имеющими металлическую проводимость. Трубки zigzag хиральности с полупроводниковыми свойствами не соединяются между собой. А на основе дефекта 5–7 такие соединения возможно получить только для chiral нанотрубок, причем един-

ственным способом. Примеры соединений chiral–chiral на основе дефекта 5–7 одинаковых УНТ приведены на рис. 4. Особенность этих соединений такова, что расстояние X между центрами дефектов равно нулю и плоскость, проходящая через центры дефектов, является плоскостью симметрии.

Установлено, что диапазон возможных углов локтевых сгибов составляет $145 - 180^\circ$ и $112 - 178^\circ$ для парных соединений УНТ на основе комбинированных топологических дефектов 5–7 и 4–8 соответственно (табл. 1, 2). Для соединений нанотрубок на основе дефектов 5–7 и 4–8 найдена общая закономерность: углы сгибов, близкие к 180° , характерны для парных соединений различных однослойных нанотрубок с близкими углами хиральности, при этом угол α между

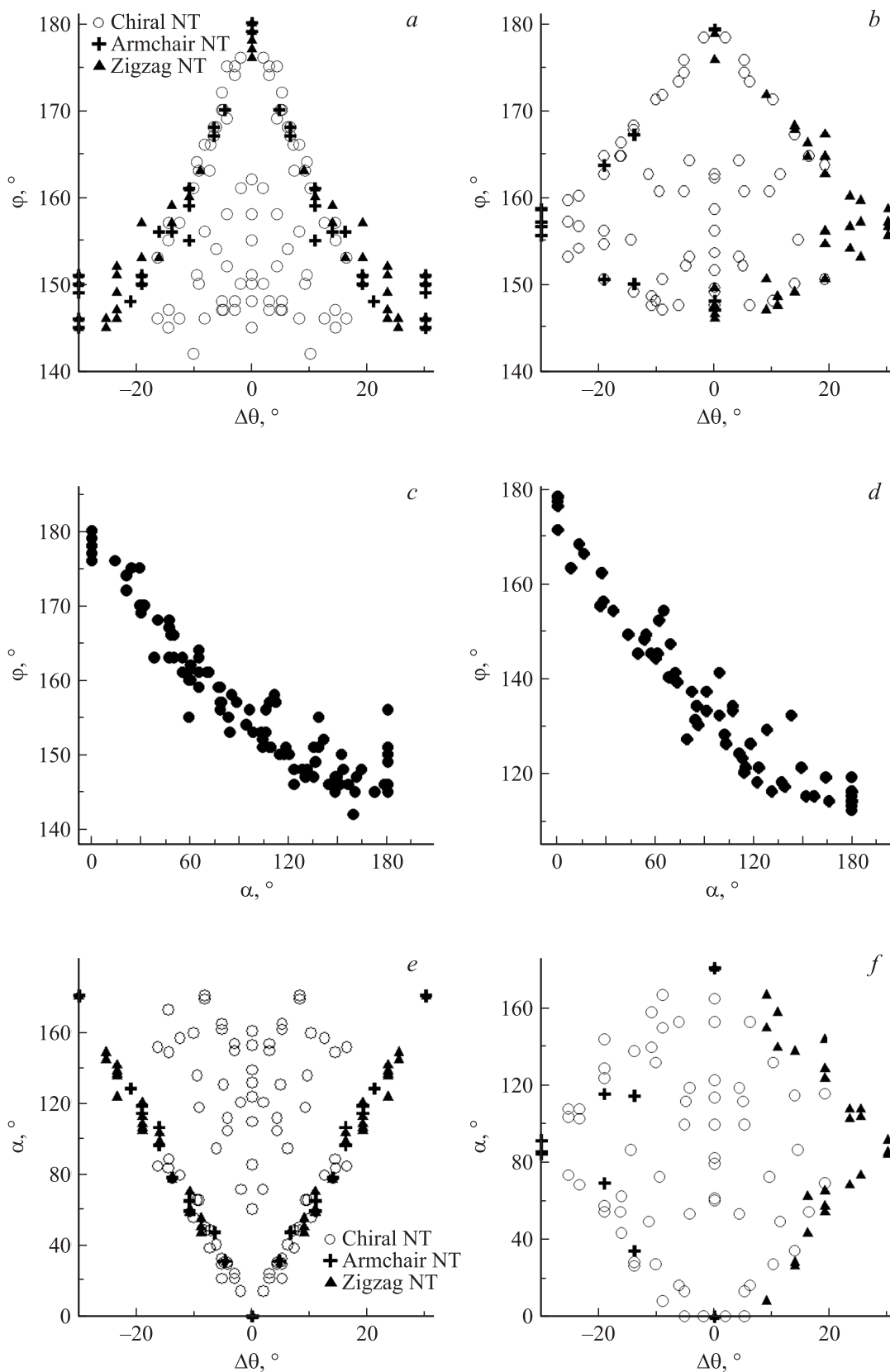


Рис. 5. Графики зависимостей угла сгиба от разности углов хиральностей для соединений на основе дефектов 5–7 (a) и 4–8 (b); угла сгиба от угла между центрами дефектов 5–7 (c) и 4–8 (d); угла между дефектами α от разности углов хиральностей $\Delta\theta$ для соединений с дефектами 5–7 (e) и 4–8 (f); расстояния между дефектами X от разности диаметров нанотрубок ΔD (g). Графики c, d и g построены для соединений любого типа.

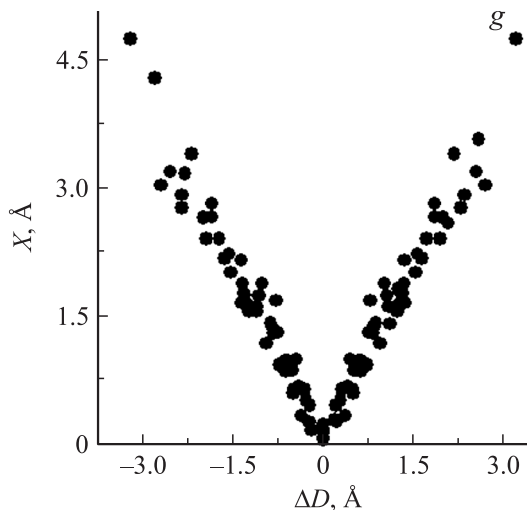


Рис. 5 (продолжение).

центрами дефектов (4 и 8 или 5 и 7) близок к нулю, т.е. пара дефектов получается ориентированной вдоль оси трубки. Минимальные углы сгибов с дефектами 4–8 также наблюдаются для соединений нанотрубок с близкими углами хиральности, но при этом дефекты 4 и 8 располагаются на противоположных стенках нанотрубок, так что угол α между ними составляет 180° . Для соединений на основе дефекта 5–7 минимальные углы сгибов, близкие к 145° , наблюдаются для armchair–zigzag соединений (разность углов хиральности равна 30°), при этом дефекты 5 и 7 также располагаются на противоположных стенках нанотрубок, так что угол α между ними составляет 180° .

Анализ взаимосвязей между структурными характеристиками соединений нанотрубок показал наличие ряда отчетливых зависимостей. На рис. 5, а и b представлен график зависимости угла локтевого сгиба φ от разности углов хиральности соединяемых трубок $\Delta\theta$ для соединений на основе дефекта 5–7 и 4–8 соответственно. Из графика видно (рис. 5, а), что угол сгиба φ уменьшается с увеличением разности углов хиральностей, достигая минимальных значений в $\pm 30^\circ$ (т.е. для соединений углов хиральности в $\pm 30^\circ$ (т.е. для соединений armchair–zigzag нанотрубок). Максимальные углы локтевых сгибов, близкие к 180° , наблюдаются при $\Delta\theta = \theta^\circ$. Для соединений, в которых хотя бы одна из трубок zigzag или armchair хиральности, зависимость φ от $\Delta\theta$ линейная, исключением из этого правила являются chiral–chiral соединения, для которых отчетливой зависимости нет: при $\Delta\theta = 0^\circ$ возможны различные углы сгибов от 145 до 162° . Для соединений на основе дефекта 4–8 также был построен график зависимости угла локтевого сгиба от разности углов хиральности (рис. 5, б). Из графика видно, что максимальное значение угла φ достигается при $\Delta\theta = 0^\circ$, минимальное значение угла локтевого сгиба, равное $\sim 112^\circ$, также достигается при разности углов хиральности 0° . Точки графика, со-

ответствующие соединениям, в которых хотя бы одна из трубок zigzag и armchair хиральности, лежат на линиях, образующих ромб. Все точки графика, соответствующие соединениям на основе chiral трубок, лежат внутри этого ромба.

Еще одной из установленных взаимосвязей между структурными параметрами является зависимость угла сгиба φ от угла α между дефектами (рис. 5, с и d). Угол сгиба линейно уменьшается с увеличением угла α , причем это наблюдается для всех возможных парных соединений нанотрубок без исключения, вне зависимости от типа дефекта, на основе которого получено данное соединение.

Наличие зависимостей угла локтевого сгиба φ соединений нанотрубок от разности углов хиральностей $\Delta\theta$ и относительного положения дефектов α обуславливает наличие взаимодействия между α и $\Delta\theta$ (рис. 5, е и f). Для соединений на основе дефектов 5–7 зависимость α от $\Delta\theta$ наблюдается для zigzag–zigzag, armchair–zigzag, zigzag–chiral, armchair–armchair, armchair–chiral соединений так, что с увеличением модуля разности углов хиральностей угол между дефектами увеличивается. Исключением являются chiral–chiral соединения, для которых отчетливой зависимости нет.

Зависимость α от $\Delta\theta$ для соединений на основе дефектов 4–8 носит тот же характер, что и зависимость φ от $\Delta\theta$.

Взаимосвязь наблюдается также между еще одной парой структурных параметров, характеризующих соединения нанотрубок: расстоянием X между дефектами 5 и 7 или 4 и 8 и разностью диаметров нанотрубок ΔD (рис. 5, g). Расстояние между дефектами увеличивается прямо пропорционально разности между диаметрами соединяющих нанотрубок. Зависимость имеет линейный характер для всех полученных соединений.

4. Заключение

Таким образом, в результате исследования закономерностей формирования парных соединений однослойных углеродных нанотрубок было установлено, что при помощи дефекта 4–8 возможно получить соединения только между нанотрубками одинакового типа проводимости в отличие от соединений, получаемых при помощи дефекта 5–7. На основе дефекта 5–7 удается получить соединения между любыми различными нанотрубками. Ранее в литературе встречалось упоминание об исследовании только соединений, полученных при помощи дефекта 5–7 [10–13]. В настоящей работе изучена структура более трех сотен соединений углеродных нанотрубок всех возможных типов на основе двух топологических дефектов: дефекта 4–8 и дефекта 5–7 — zigzag–zigzag, armchair–zigzag, zigzag–chiral, armchair–armchair, armchair–chiral, chiral–chiral. Установлено, что между парой различных chiral–chiral нанотрубок при помощи дефекта 5–7 и между парами zigzag–zigzag, zigzag–chiral, armchair–armchair,

armchair–chiral, chiral–chiral, получаемых при помощи дефекта 4–8, возможно соединение двумя различными способами, а также то, что при помощи дефекта 5–7 возможно соединение chiral нанотрубок между собой, в то время как для одинаковых armchair и zigzag нанотрубок такие соединения невозможны. Для соединений, получаемых при помощи дефекта 4–8, соединения типа $(m_1, n_1) - (m_1, n_1)$ удастся получить между всеми трубками armchair и chiral хиральности и между zigzag трубками, имеющими металлическую проводимость, и только трубки zigzag хиральности с полупроводниковыми свойствами не соединяются между собой.

Минимальные углы локтевых сгибов, полученные для соединений, содержащих комбинированный топологический дефект 4–8, составляют 112° , в то время как для соединений на основе дефекта 5–7 минимальный угол равен $114\text{--}145^\circ$, что близко к значению 144° , найденному в работе [13]. Следовательно, если будут обнаружены соединения с углами сгибов менее 144° , эти результаты будут экспериментальным свидетельством существования соединений не только на основе топологического дефекта 5–7.

Систематическое исследование соединений однослойных углеродных нанотрубок позволило обнаружить взаимосвязи между структурными характеристиками. Численные значения углов локтевых сгибов φ зависят от разности углов хиральностей $\Delta\theta$ и углов α между различными типами дефектов. Расстояние X между дефектами зависит от разности диаметров соединяющихся нанотрубок. Причина последней взаимосвязи заключается в том, что фрагмент, соединяющий две нанотрубки в месте локтевого сгиба, является фрагментом наноконуса, характеризующегося длиной X . Очевидно, что эта характеристика должна быть линейной функцией разности диаметров трубок, которые нужно состыковать. Таким образом, относительное положение дефектов на локтевом сгибе однозначно определяется структурными характеристиками пар стыкующихся нанотрубок — их диаметрами и углами хиральности.

Список литературы

- [1] S. Iijima. *Nature* **354**, 56 (1991).
- [2] А.В. Елецкий. *УФН* **167**, 945 (1997).
- [3] А.В. Елецкий. *УФН* **172**, 401 (2002).
- [4] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B* **46**, 1804 (1992).
- [5] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito. *Carbon* **33**, 883 (1995).
- [6] M. Bockrath, D.H. Cobden, P.L. McEuen, N.G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, R.E. Smalley. *Science* **275**, 1922 (1997).
- [7] S.J. Tans, M.H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs, C. Dekker. *Nature* **386**, 474 (1997).
- [8] L. Chico, V.H. Crespi, L.X. Benedict, S.G. Louie, M.L. Cohen. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 971 (1996).
- [9] S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Ando. *Nature* **356**, 776 (1992).
- [10] B.I. Dunlap. *Phys. Rev. B* **46**, 1933 (1992).
- [11] B.I. Dunlap. *Phys. Rev. B* **50**, 8134 (1994).

- [12] B.I. Dunlap. *Phys. Rev. B* **49**, 5643 (1994).
- [13] A. Fonseca, K. Hernadi, J.B. Nagy, Ph. Lambin, A.A. Lucas. *Carbon* **33**, 1759 (1995).
- [14] Ю.А. Зинатулина, Е.А. Беленков. В сб.: *Международ. конф. „Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах“*. ИФ ДагНЦ РАН (2007). С. 494.
- [15] Е.А. Беленков, Ю.А. Зинатулина. *Вестн. ЧелГУ. Физика* **25 (126)**, 32 (2008).
- [16] E. Bengu, L.D. Marks. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2385 (2001).
- [17] U. Berkert, N.L. Allinger. *Molecular mechanics*. American Chemical Society, Washington, D.C. (1982). V. 177. P. 1.