

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, НА ОСНОВЕ ДЕФЕКТА 5-7

Е.А. Беленков, Ю.А. Зинатулина

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 А до 5 А на основе комбинированного топологического дефекта 5-7. Установлены закономерности формирования структуры соединений нанотрубок, а также взаимосвязи между структурными параметрами соединений и относительным расположением топологических дефектов 5 и 7.

Ключевые слова: молекулярная механика, углеродные нанотрубки, топологические дефекты.

Введение

Уникальной особенностью углеродных нанотрубок (УНТ), открытых Ииджимой в 1991 году [1], является зависимость их электрических свойств от диаметра и хиральности (т.е. ориентации углерод-углеродных связей относительно оси нанотрубки) [2, 3]. Возможность варьирования свойств однослойных углеродных нанотрубок от металлических до полупроводниковых была предсказана на основе теоретических расчетов, практически сразу после их открытия [4, 5]. Экспериментально проверить это предсказание удалось только после того, как был найден способ синтеза однослойных углеродных нанотрубок [6, 7] и разработаны методики измерения проводимости в отдельных нанотрубках [8, 9]. Уникальные электронные свойства нанотрубок делают их перспективным материалом для использования в наноэлектронных устройствах. Соединение пары однослойных углеродных нанотрубок - металлической и полупроводниковой является наноразмерным гетеропереходом [2, 3, 10]. Причем возможность образования соединений между углеродными нанотрубками различного диаметра и хиральности установлена экспериментально [11]. Теоретический анализ структуры соединений armchair-zigzag УНТ был выполнен Дунлапом [12-14]. Им было установлено, что соединения пары однослойных нанотрубок (названных локтевыми сгибами) могут образовываться за счет комбинированного топологического дефекта пентагон-гептагон (5-7), заменяющего два гексагона, образующих стенки нанотрубок в месте их соединения (рис.1). Согласно Дунлапу, минимальный угол сгиба φ между трубками armchair и zigzag хиральности, соединенными посредством пентагон-гептагонового соединения, должен быть равен 150° [12-14]. Однако, в результате модельных расчетов, выполненных Фонсека с соавторами, было получено другое значение $\varphi = 144^\circ$ [15]. Противоречивые данные о структуре соединений, а также то, что в предшествующих работах изучались только отдельные zigzag-zigzag, armchair-zigzag и armchair-armchair локтевые сгибы, обуславливают необходимость проведения систематических исследований структуры соединений однослойных УНТ различных хиральностей.

Структурная модель и методика расчетов

В данной работе исследовалась структура всех возможных соединений между нанотрубками различной хиральности (zigzag-zigzag, armchair-zigzag, zigzag-chiral, armchair-armchair, armchair-chiral, chiral-chiral), имеющих диаметр менее 5 А. Геометрическая оптимизация структуры отдельных нанотрубок и расчет структуры соединений углеродных нанотрубок на основе дефекта 5-7 были выполнены методом молекулярной механики (ММ+) [16].

На первом этапе расчетов выполнялся расчет геометрически оптимизированной структуры фрагментов отдельных нанотрубок различной хиральности. Были рассчитаны структуры 15 УНТ, имеющих диаметр от 1,5 А до 5 А (см. таблицу). Рассчитывалась структура фрагментов нанотрубок, имеющих открытые концы, поэтому при их геометрической оптимизации оборванные углерод-углеродные связи на концах компенсировались атомами водорода.

Формирование соединений нанотрубок осуществлялось путем замены двух гексагонов, на одном из концов исходной нанотрубки, Пентагоном и гептагоном, т.е. добавлением топологиче-

ского дефекта 5-7. Затем исходная нанотрубка достраивалась путем добавления отдельных атомов углерода к концу, содержащему топологический дефект [17, 18]. В результате формировалась новая УНТ, 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 основе одинаковых исходных нанотрубок получались как следствие различного относительного расположения пяти и семиугольника.

Структура локтевых сгибов характеризовалась несколькими параметрами: углом локтевого сгиба φ (т.е. углом между осями соединенных УНТ), разницей углов хиральности $\Delta\theta$ и диаметром ΔD соединяющихся нанотрубок. Относительное расположение Пентагона и гептагона в месте сгиба описывали при помощи двух параметров - угла α между осями, проходящими через центры пяти и семиугольника и осью нанотрубки, а также расстоянием X между проекциями центров дефектов на прямую, проходящую через вершину локтевого сгиба так, что углы между этой прямой и осями нанотрубок, были одинаковыми (рис. 1).

Таблица

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
(2,1)	157	155	157	155	172	153	173	166	151	166	151	164	152	172	149
(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
(3,1)	159	172	160	156	150	157	164 151	174 148	157	156	148 170	170 147	157	150	175
(4,0)	176	153	180	146	157	–	149	161	180	145	151	163	178	145	155
(3,2)	152	173	151	168	164 151	149	158	157 146	147	167	169 152	145 155	146	161	163
(4,1)	166	166	161	151	174 148	161	146 157	148	160	150	146 166	176 150	160	147 157	170
(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
(4,2)	155	151	150	159	148 170	151	169 152	146 166	151	161	148	145 161	150	168 154	175 147
(5,1)	167	164	164	149	170 147	163	145 155	176 150	163	148	145 161	151	163	146 153	166
(6,0)	174	152	178	146	157	178	146	160	180	145	150	163	–	145	153
(4,3)	153	172	148	171	150	145	161	147 157	146	170	168 154	146 153	145	162	150 163
(5,2)	153	149	155	153	175	155	163	170	153	156	175 147	166	153	150 163	145
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)
D, Å	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
Θ, °	0.0	19.1	0.0	30.0	13.9	0.0	23.4	10.9	0.0	30.0	19.1	8.9	0.0	25.3	16.1
П	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

Значения углов локтевых сгибов (φ , °) для соединений УНТ диаметром менее 5 Å, а также характеристики УНТ: D – диаметр, Θ – угол хиральности, $П$ – проводимость (м – металлическая, п/п – полупроводниковая), X – хиральность (zz – zigzag, arm – armchair, ch – chiral). Серым цветом выделены нанотрубки с полупроводниковыми свойствами, жирным шрифтом отмечены углы локтевых сгибов для соединений металлических УНТ с полупроводниковыми.

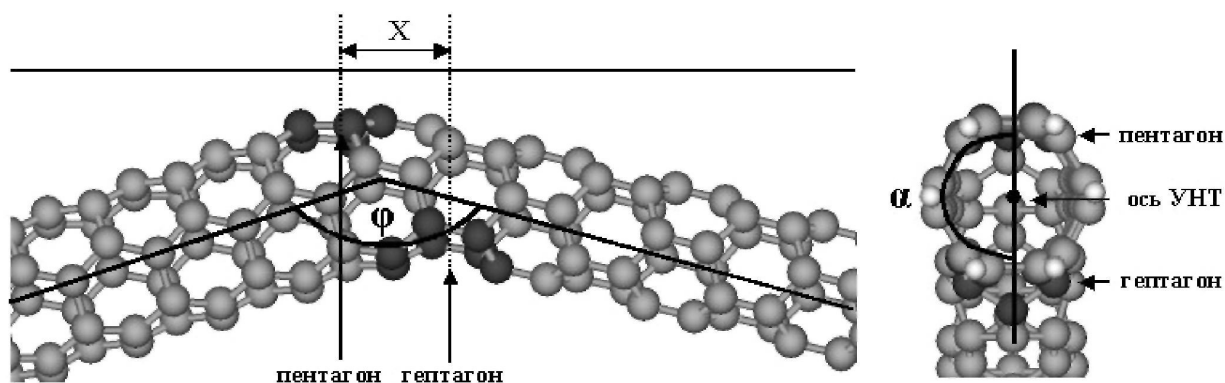


Рис. 1. Структура armchair-zigzag соединения пары однослойных УНТ (3,3)–(4,0)

Результаты исследования

В результате моделирования была рассчитана геометрически оптимизированная структура более двух сотен парных соединений однослойных УНТ с диаметрами менее 5 Å всех возможных хиральностей - zigzag-zigzag, armchair-zigzag, zigzag-chiral, armchair-armchair, armchair-chiral, chiral-chiral (см. таблицу). Примеры соединений на основе zigzag УНТ (4,0) представлены на рисунке 2. Анализ рассчитанных парных соединений УНТ показывает, что при помощи комбинированного топологического дефекта пятиугольник - семиугольник возможно сформировать переходы между парами различных УНТ любой хиральности и диаметра. Причем если для zigzag-zigzag, armchair-zigzag, zigzag-chiral, armchair-armchair, armchair-chiral соединений возможно по одному единственному способу соединения на основе дефекта 5-7, то в случае chiral-chiral соединений различных нанотрубок возможны по два способа соединения, характеризующиеся разными углами локтевых сгибов и различным относительным расположением дефектов 5 и 7 (рис. 3). Разница углов локтевых сгибов для одного и другого способа соединения варьируется для различных соединений в широком диапазоне от 7° до 26° (см. таблицу), однако при этом расстояние X между центрами дефектов остается для обоих способов соединения одинаковым.

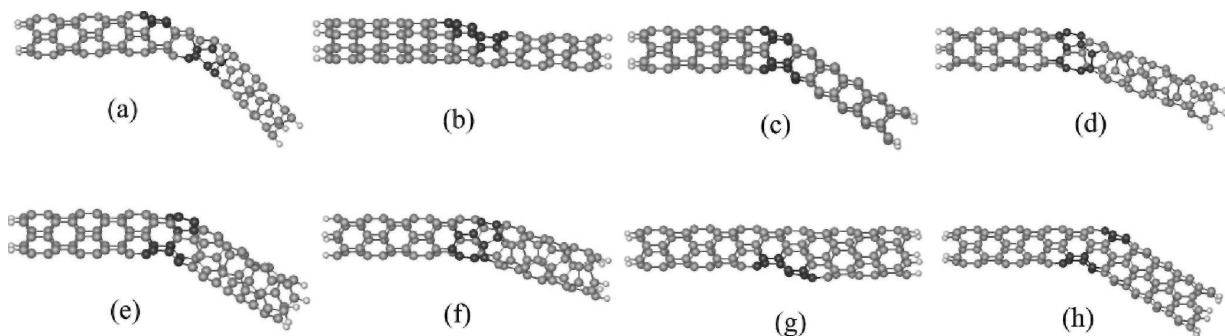


Рис. 2. Структура локтевых сгибов, возникающих при соединении углеродных нанотрубок: (а) (4,0)–(2,1); (б) (4,0)–(3,0); (с) (4,0)–(2,2); (д) (4,0)–(3,1); (е) (4,0)–(3,2); (ф) (4,0)–(4,1); (г) (4,0)–(5,0); (h) (4,0)–(3,3) (темным цветом выделены топологические дефекты 5-7, за счет которых обеспечивается соединение УНТ разной хиральности)

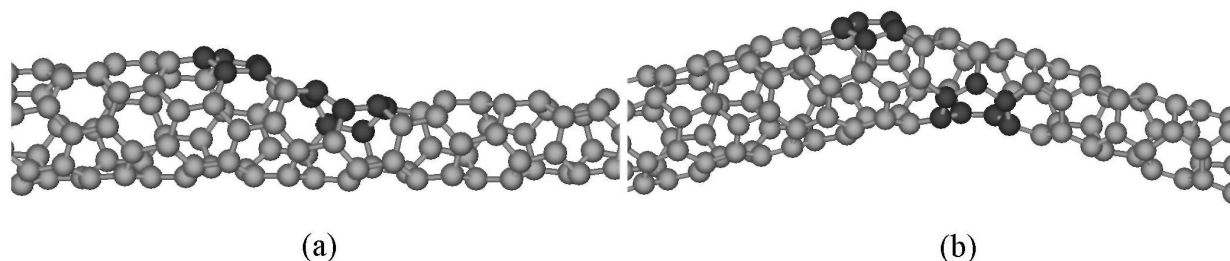


Рис. 3. Различная структура chiral-chiral соединения пары однослойных УНТ (5,1)–(3,1)

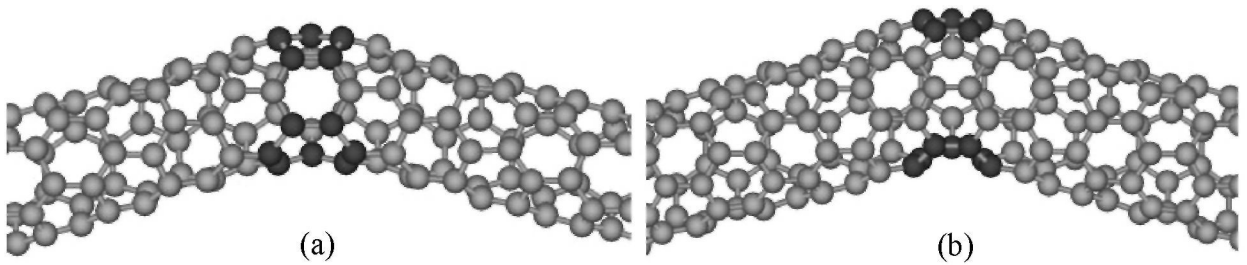


Рис. 4. Структура chiral-chiral соединений пар одинаковых однослойных УНТ: (a) (4,2)–(4,2); (b) (5,2)–(5,2)

Соединения пары одинаковых УНТ дефектом 5-7 возможно только для chiral нанотрубок причем единственным способом. Соединить пары одинаковых zigzag или armchair УНТ при помощи топологического дефекта 5-7 не возможно. Примеры chiral-chiral соединений одинаковых УНТ приведены на рис. 4. Особенность этих соединений такова, что расстояние X между центрами дефектов 5 и 7 равно нулю и плоскость, проходящая через центры дефектов является плоскостью симметрии.

Численные значения структурных характеристик соединений УНТ приведены в таблице. Анализ полученных данных показал, что углы локтевых сгибов φ принимают значения от 145° до 180° . Угол сгиба близкий к 180° характерен для парных соединений различных однослойных нанотрубок zigzag-zigzag и armchair-armchair типов (см. таблицу, рис. 2. b,g), при этом угол α между центрами дефектов 5 и 7 близок к нулю, т.е. пара дефектов получается ориентированной вдоль оси УНТ. Углы φ , лежащие в диапазоне от 170° до 180° , характерны для соединений между парами УНТ с близкими углами хиральности. Минимальные углы сгибов близкие к 145° наблюдаются для armchair-zigzag соединений, при этом дефекты 5 и 7 располагаются на противоположных стенках нанотрубок, так что угол α между ними составляет 180° .

Анализ взаимосвязей угла сгиба с другими структурными параметрами показал наличие отчетливой зависимости φ от разницы углов хиральностей УНТ $\Delta\theta$ (рис. 5a). Угол сгиба уменьшается с увеличением разницы углов хиральностей достигая минимальных значений 145° при максимальной разнице углов хиральностей в $\pm 30^\circ$ (т.е. для соединений armchair-zigzag УНТ). Максимальные углы локтевых сгибов близкие к 180° наблюдаются при $\Delta\theta = 0^\circ$ (т.е. для соединений armchair-zigzag УНТ). Для соединений, в которых хотя бы одна из трубок zigzag или armchair хиральности зависимость φ от $\Delta\theta$ линейная (рис. 5a), 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° (см. таблицу). Еще одной из установленных взаимосвязей между структурными параметрами является зависимость угла сгиба φ от угла α между дефектами 5 и 7 (рис. 5b). Угол сгиба линейно уменьшается с увеличением угла α , причем это наблюдается для возможных всех парных соединений УНТ без исключения.

Наличие зависимостей угла локтевого сгиба φ соединений УНТ от разницы углов хиральностей $\Delta\theta$ и относительного положения дефектов α обуславливает наличие взаимосвязи между α и $\Delta\theta$ (рис. 5c). Зависимость α от $\Delta\theta$ наблюдается для zigzag-zigzag, armchair-zigzag, zigzag-chiral, armchair-armchair, armchair-chiral соединений так, что с увеличением модуля разницы углов хиральностей угол между дефектами увеличивается. Исключением являются chiral-chiral соединения для которых отчетливой зависимости нет.

Взаимосвязь наблюдается также между еще одной парой структурных параметров характеризующих соединения УНТ – расстоянием X между дефектами 5 и 7 и разницей диаметров УНТ ΔD (рис. 5d, e). Расстояние между дефектами увеличивается прямо пропорционально разнице между диаметрами соединяющихся УНТ. Эта зависимость линейная и хорошо интерполируется уравнением $X = 2,88 |\Delta D|$.

Проведенное сопоставление результатов модельных расчетов с экспериментальными данными из работы [19] показало, что разница расчетных и экспериментально найденных значений диаметров УНТ не превышает 0.02 \AA . Эта величина соответствует оценке возможных ошибок в результате модельных расчетов и отображена на приведенных в статье графиках в виде точек соответствующего размера.

Резюме

Таким образом, в результате исследования, закономерностей формирования парных соединений УНТ, было установлено, что при помощи дефекта 5-7 возможно получить соединения между любыми различными нанотрубками. Ранее в литературе встречалось упоминание об исследовании только нескольких соединений типа armchair-zigzag, zigzag-zigzag и armchair-armchair [12-15], причем во всех работах исследовались соединения между трубками с близкими диаметрами. В данной работе изучена структура более двух сотен соединений УНТ всех возможных типов - zigzag-zigzag, armchair-zigzag, zigzag-chiral, armchair-armchair, armchair-chiral, chiral-chiral. Впервые установлено, что между парой различных chiral-chiral УНТ возможно соединения двумя различными способами, а также то, что при помощи дефекта 5-7 возможно соединение chiral нанотрубок самих с собой, в то время как для одинаковых armchair и zigzag нанотрубок такие соединения невозможны. Минимальные углы локтевых сгибов, полученные в данной работе 145° ,

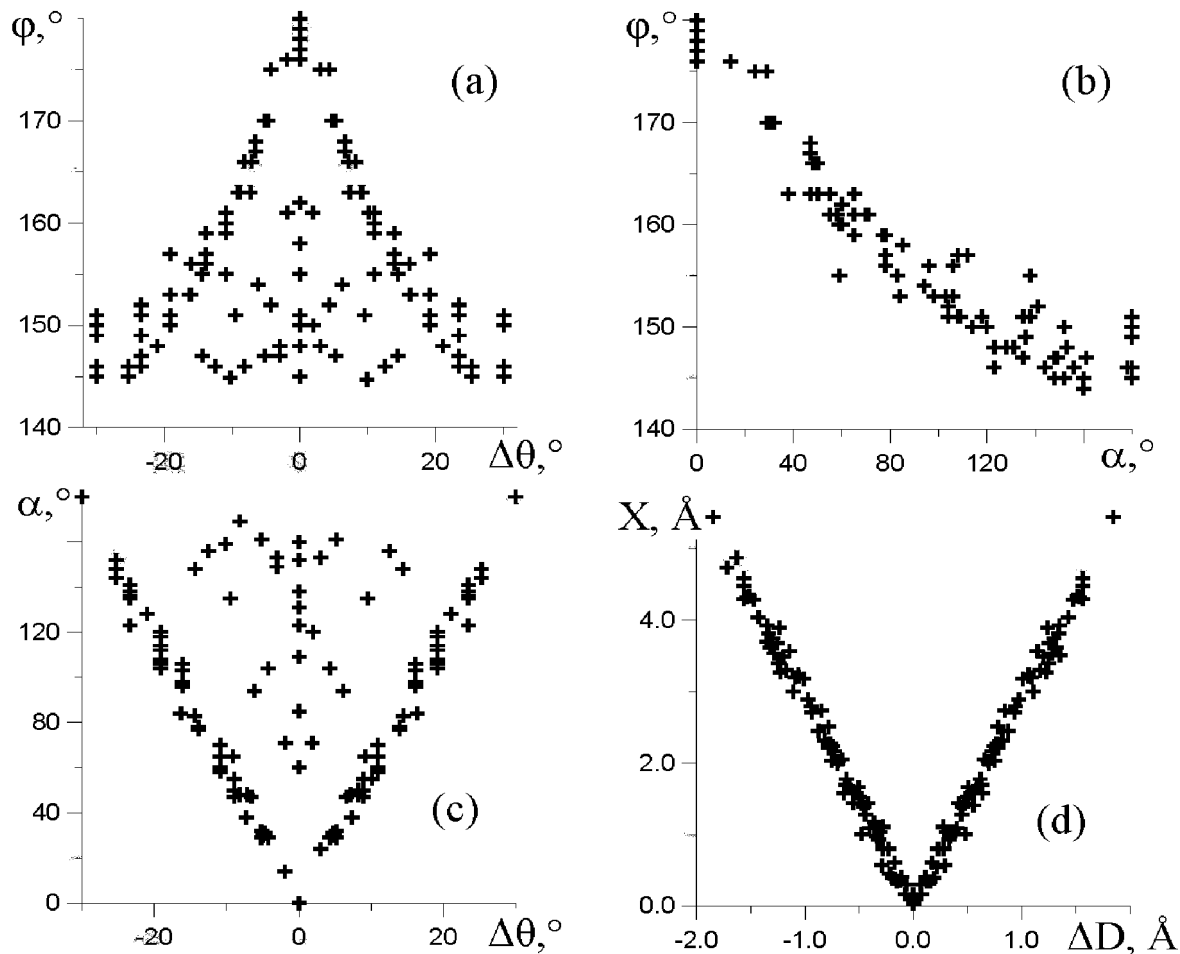
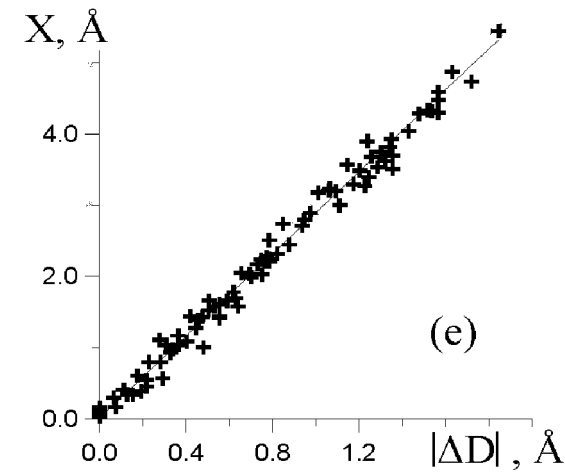


Рис. 5. Графики зависимостей: угла сгиба φ от разницы углов хиральностей нанотрубок $\Delta\theta$ (a) и угла между дефектами α (b); угла между дефектами α от разницы углов хиральностей $\Delta\theta$ (c); расстояния между дефектами X от разницы диаметров нанотрубок ΔD (d) и (e)



что близко к значению 144° найденному в работе [15].

Систематическое исследование соединений УНТ позволило обнаружить взаимосвязи между структурными характеристиками. Численные значения углов локтевых сгибов φ зависят от разницы углов хиральностей $\Delta\theta$ и углов a между дефектами 5 и 7. Расстояние X между дефектами 5 и 7 зависит от разницы 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 от разницы диаметров трубок, которые нужно состыковать. Таким образом, относительное положение дефектов 5 и 7 на локтевом сгибе однозначно определяется структурными характеристиками пар стыкующихся УНТ - их диаметрами и углами хиральности.

Литература

1. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // Nature. - 1991. - V. 354. - P. 56-58.
2. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // УФН. - 1997. - Т. 167. - С. 945-972.
3. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства / А.В. Елецкий // УФН. - 2002. - Т. 172. - С. 401-438.
4. Fujita, M. Electronic structure of grapheme tubules based on C_{60} / M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus // Phys. Rev. B. - 1992. - V. 46. - P. 1804-1809.
5. Dresselhaus, M.S. Physics of carbon nanotubes / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito // Carbon. - 1995. - V. 33. - P. 883-891.
6. Bethune, D.S. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls / D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries *et al.* // Nature. - 1993. - V. 363. - P. 605-607.
7. Iijima, S. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter / S. Iijima, T. Ichihashi // Nature. - 1993. - V. 363. - P. 603-605.
8. Bockrath, M. Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes / M. Bockrath, D.H. Cobden, P.L. McEuen *et al.* // Science. - 1997. - V. 275. - P. 1922-1925
9. Tans, S.J. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires / S.J. Tans, M.H. Devoret, H. Dai *et al.* // Nature. - 1997. - V. 386. - P. 474-477.
10. Chico, L. Pure Carbon Nanoscale Devices: Nanotube Heterojunctions / L. Chico, V.H. Crespi, L.X. Benedict *et al.* // Phys. Rev. L. - 1996. - V. 76. - P. 971-974.
11. Iijima, S. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth / S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Ando // Nature. - 1992. - V. 356. - P. 776-778
12. Dunlap, B.I. Relating carbon tubules / B.I. Dunlap // Phys. Rev. B. - 1994. - V. 49. - P. 5643-5650.
13. Dunlap, B.I. Connecting carbon tubules / B.I. Dunlap // Phys. Rev. B. - 1992. - V. 46. - P. 1933-1936.
14. Dunlap, B.I. Constraints on small graphitic helices / B.I. Dunlap // Phys. Rev. B. - 1994. - V. 50. - P. 8134-8137.
15. Fonseca, A. Model structure of perfectly graphitizable coiled carbon nanotubes / A. Fonseca, K. Hernadi *et al.* // Carbon. - 1995. - V. 33. - № 12. - P. 1759-1775.
16. Berkert, U. Molecular Mechanics / U. Berkert, N.L. Allinger // American chemical society monograph. - 1982. - V. 177. - P. 1-327.
17. Беленков, Е.А. Классификация p - n переходов в углеродных нанотрубках с изменяющейся хиральностью / Е.А. Беленков, Ю.А. Пасюкова // Сборник тезисов докладов XXXI Международной зимней школы физиков-теоретиков. - Екатеринбург. - 2006. - С. 60.
18. Пасюкова, Ю.А. Закономерности формирования структуры контактов между углеродными нанотрубками различной хиральности / Ю.А. Пасюкова, Е.А. Беленков // Сборник тезисов докладов IV Международной научной конференции: Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация. - Иваново. - 2006. - С. 108.
19. Odom, T.W. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes / T.W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C.M. Lieber // Nature. - 1998. - V. 391. - P. 62-64.

Поступила в редакцию 13 мая 2008 г.

RULES OF THE WIRING CARBON NANOTUBES FORMATION ON THE BASIS OF THE DEFECT 5-7

With the help of the molecular mechanical science methods the authors designed the tandem connections structures zigzag-zigzag, armchair-zigzag, zigzag-chiral, armchair-armchair, armchair-chiral, chiral-chiral of the single-layer carbon nanotubes with the diameter from 1,5 Å to 5 Å based on the combined topologic defect 5-7. The authors determined the rules of the wiring nanotubes structure formation and the correlation between the wiring structural parameters and the arrangement of the topologic defects 5 and 7.

Keywords: molecular mechanical science, carbon nanotubes, topologic defects.

Belenkov Evgeny Anatolievich - Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Condensed Matter Physics Department, Chelyabinsk State University.

Беленков Евгений Анатольевич - доктор физико-математических наук, профессор, кафедры физики конденсированного состояния, Челябинский государственный университет.

e-mail: belenkov@csu.ru

Zinatulina Julia Aleksandrovna - Post-Graduated Student, Condensed Matter Physics Department, Chelyabinsk State University.

Зинатулина Юлия Александровна - аспирант, кафедра физики конденсированного состояния, Челябинский государственный университет.

e-mail: pasjukova@yandex.ru