

# Новый ковалентный кристалл из углеродных (6, 0)-нанотруб: структура и электронные свойства

© Е.Г. Гальперн\*, А.Р. Сабиров\*,\*\*, И.В. Станкевич\*, А.Л. Чистяков\*, Л.А. Чернозатонский\*\*

\* Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 117813 Москва, Россия

\*\* Институт биохимической физики Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

E-mail: stan@ineos.ac.ru

Проведено моделирование структуры кристалла углерода, образованного из (6, 0)-нанотруб. В валентном приближении методом кристаллических орбиталей рассчитан электронный спектр. Установлено, что ширина запрещенной зоны исследованного кристалла равна 1.3 eV.

Работа выполнена в рамках программ Российского фонда фундаментальных исследований "Фуллерены и атомные кластеры", а также INTAS N 00-279.

Открытие и синтез в больших количествах однослойных углеродных нанотруб (ОСНТ) [1,2] генерировали огромный поток их междисциплинарных исследований. Совсем недавно [3] из ОСНТ одинакового диаметра  $D$  ( $1.4 \leq D \leq 2.3$  nm в каждой отдельной кристаллической "палочке") по специальной технологии получены молекулярные кристаллы с плотной упаковкой ОСНТ. В последнее время в ряде работ исследованы свойства такого материала под воздействием высокого давления [4–6]. Недавно при действии сдвигового напряжения ( $\sim 10$ – $20$  GPa) в алмазной камере получен материал из полимеризованных нанотруб [6].

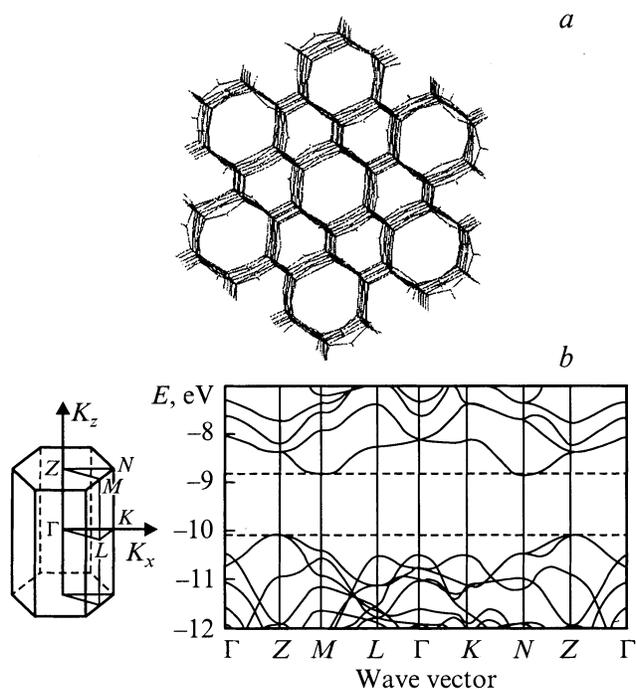
Отметим, что уже в первых работах по строению ОСНТ [7,8] указывалось на возможность образования из них димерных и тримерных структур, связанных между собой ковалентными связями, а в [9] рассматривались некоторые варианты образования кристаллических фаз из полимеризованных ОСНТ.

Поскольку недавно сообщалось [2] о синтезе пучков нанотруб малого диаметра ( $D < 1$  nm), то в данном сообщении внимание акцентируется на полимеризации именно таких ОСНТ, которые из-за большой кривизны поверхности должны полимеризоваться при достаточно небольших давлениях и температурах. На это указывает то, что под воздействием давления 2–5 GPa и температуры 200–300°C были синтезированы слоевые полимерные структуры из фуллеренов  $C_{60}$  диаметром  $D = 0.7$  nm [10]. В них основные структурные преобразования происходили за счет широко известной в органической химии элементарной реакции (2 + 2)-циклоприсоединения.

В настоящей работе проводится моделирование структуры и электронного строения ковалентного кристалла (см. часть *a* на рисунке), построенного из (6, 0)-нанотруб "zig-zag" типа, с элементарной ячейкой их шести гексагонов. ОСНТ располагаются параллельно друг другу; каждая труба имеет шесть соседей, с которыми она связана ковалентными связями. По линиям связи труб образуются попеременно четырехчленные и шестичленные циклы. Сечения труб в плоскости, перпендикулярной их

осям, образуют плотноупакованную структуру. Данная кристаллическая структура принадлежит пространственной группе симметрии  $P6/mmm$ , в элементарной ячейке содержится 24 атома.

Моделирование структуры элементарной ячейки кристалла проводилось в рамках квантово-химического метода MNDO/PM3 (использован пакет программ GAMESS [11]). Отметим, что этот метод был использован при описании структуры ковалентного кристалла из фуллеренов ( $D_{6h}$ )– $C_{36}$  [12]. Параметры гексагональной ячейки нанотрубной структуры и координаты атомов выбирались в результате оптимизации энергии углеводородной молекулы  $C_{252}H_{108}$  симметрии  $D_{6h}$ . Этот



Кристаллическая структура из полимеризованных углеродных (6, 0)-нанотруб (*a*); зона Бриллюэна и электронный спектр кристалла (*b*).

фрагмент решетки вырезается из структуры кристалла цилиндром с осью, совпадающей с осью симметрии центральной нанотрубы, и двумя плоскостями, перпендикулярными оси цилиндра. Оборванные связи C–C заменялись связями C–H. Были определены координаты неэквивалентных атомов в элементарной ячейке кристалла: C(1): 0.402, 0, 0.181; C(2): 0, 0.359, 0.340 (в Å) и параметры соответствующей гексагональной решетки:  $a = 6.684$ ,  $c = 4.206$  Å (ось  $c$  расположена параллельно осям труб). Данная структура имеет четыре неэквивалентных типа связей C–C: связи  $C_1-C_{1'}$  (1.522 Å) расположены параллельно осям труб и участвуют в образовании четырехчленного цикла; связи  $C_2-C_{2'}$  (1.350 Å) расположены параллельно осям труб и участвуют в образовании шестичленного цикла; связи  $C_1-C_2$  (1.503 Å) расположены перпендикулярно осям труб; связи  $C_1-C_{1''}$  (1.605 Å) соединяют атомы соседних труб.

Электронный спектр структуры рассчитывался методом кристаллических орбиталей в валентном приближении расширенного метода Хюккеля по программе, описанной в [13]. На части  $b$  рисунка показаны зонная структура спектра кристалла и его зона Бриллюэна. Из рисунка видно, что данный кристалл представляет собой полупроводник с запрещенной зоной ширины  $\approx 1.27$  eV.

Таким образом, в работе проведено моделирование геометрической и электронной структур новой кристаллической формы углерода  $D_{6h}$ -симметрии, образованной из ковалентно связанных (6, 0)-нанотруб. Показано, что при переходе от изолированных нанотруб в молекулярном кристалле к полимерной структуре полуметаллический спектр переходит в полупроводниковый. Из-за наличия в рассмотренной кристаллической структуре половины атомов, связанных между собой двойными связями, следует ожидать высоких значений упругих констант и как следствие высокой твердости, сравнимой с твердостью алмаза, как это происходит при трехмерной полимеризации  $C_{60}$  [14].

## Список литературы

- [1] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley. *Science* **273**, 483 (1996).
- [2] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer. *Nature (London)* **388**, 756 (1997).
- [3] R.R. Schlittler, J.W. Seo, J.K. Gimzewski, C. Durkan, M.S.M. Saifullah, M.E. Welland. *Science* **292**, 1 136 (2001).
- [4] S.A. Chesnokov, V.A. Nalimova, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, J.E. Fisher et al. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 343 (1999).
- [5] J. Tang, Lu-Chang Qin, T. Sasaki, M. Yudasaka, A. Matsushita, S. Iijima. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1 887 (2000).
- [6] M. Popov, M. Kyotani, Y. Koga, R.J. Nemanich. *Phys. Rev. B* (2001), in press.
- [7] L.A. Chernozatonskii. *Phys. Lett* **A209**, 229 (1992).
- [8] З.Я. Косаковская, Л.А. Чернозатонский, Е.П. Федоров. Письма в ЖЭТФ **56**, 26 (1992).
- [9] L.A. Chernozatonskii, E.G. Gal'pern, N.R. Serebryanaya, I.V. Stankevich. In: *Electronic properties of Novel Materials — Science and Technology of Molecular Nanostructures. XIII International Winterschool / Ed. by H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth. Kirchberg, Tirol, Austria (1999). AIP Conf. Proc. Melville, N.Y. (1999). Vol. 486. P. 284.*
- [10] M. Nunez-Regueiro, L. Marques, J.-L. Hodeau et al. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2, 278 (1995).
- [11] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. *J. Comp. Chem.* **14**, 1 347 (1993).
- [12] Е.Г. Гальперн, А.Р. Сабилов, В.В. Станкевич, Л.А. Чернозатонский, А.Л. Чистяков. Письма в ЖЭТФ **73**, 556 (2001).
- [13] Д.А. Бочвар, Е.Г. Гальперн, В.В. Станкевич. *ЖСХ* **29**, 26 (1988).
- [14] L. Chernozatonskii, N. Serebryanaya, B. Mavrin. *Chem. Phys. Lett.* **316**, 3–4, 199 (2000).