Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 9

ТВЕРЬ 2017

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 538.915+541.7/.73

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНОЙ УГЛЕРОДНОЙ ФАЗЫ, ФОРМИРУЮЩЕЙСЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЖГУТА НАНОТРУБОК (6,0)

М.И. Тиньгаев, Е.А. Беленков

ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»,
454001, Россия, Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129
belenkov@csu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.481

Аннотация: Методом теории функционала плотности рассчитана геометрически оптимизированная структура и электронные свойства новой углеродной фазы, состоящей из атомов углерода в sp^2 и sp^3 гибридных состояниях. Исходная структура фазы была построена при частичной сшивке жгутов углеродных нанотрубок (6,0). Расчетная энергия сублимации изученной $sp^2 + sp^3$ структуры составляет 7,49 эВ/атом. Плотность электронных состояний на уровне энергии Ферми равна нулю, ширина запрещенной зоны составляет 0,54 эВ.

Ключевые слова: углерод, кристаллическая структура, углеродные нанотрубки, гибридные соединения, гибридизация атомных орбиталей, плотность электронных состояний.

1. Введение

Гибридные углеродные фазы состоят из атомов с различной координацией и, как следствие, имеют различную гибридизацию электронных орбиталей внешней электронной оболочки [1, 2]. Возможно существование четырех структурных классов гибридных углеродных фаз – $sp + sp^2$, $sp + sp^3$, $sp^2 + sp^3$ и $sp + sp^2 + sp^3$ [2-4]. Углеродные фазы, состоящие из атомов в трех- и четырехкоординированных ($sp^2 + sp^3$ – гибридных) состояниях называют графитоалмазными и их кристаллическая структура трехмерная жестко связанная. Свойства таких соединений можно варьировать за счет изменения доли углеродных атомов в состояниях с различной гибридизацией. Ряд гибридных $sp^2 + sp^3$ углеродных материалов синтезирован экспериментально воздействием на фуллереновые конденсаты высокими давлениями [5-8]. Теоретически предсказана возможность существования еще большего разнообразия графитоалмазных гибридных фаз и наноструктур [9-15]. Модельно построить структуры соединений подобного типа можно из структур-предшественников (графеновых слоев, нанотрубок или фуллереноподобных кластеров) в результате частичной «сшивки» или «совмещения» [3, 4, 9-15]. Однако, как было установлено ранее, некоторые из построенных по модельной схеме гибридных фаз оказываются неустойчивыми – например, все гибридные $sp^2 + sp^3$ фазы из графеновых слоев неустойчивы [9], в то же время множество фаз на основе

креслообразных нанотрубок и зигзагообразных нанотрубок (8,0) могут устойчиво существовать при нормальных условиях [10-12].

2. Методика исследования

В данной работе изучена структура и электронные свойства гибридной $sp^2 + sp^3$ фазы, структура которой модельно построена на основе жгута углеродных нанотрубок (6,0) (УНТ).

Рис. 1. Иллюстрация частичной сшивки жгута углеродных нанотрубок (6,0): а – исходный жгут углеродных нанотрубок; б – структура гибридной фазы, получившейся после частичной сшивки нанотрубок в жгуте и геометрической оптимизации структуры.

Первичная структура гибридной фазы, изученной в данной работе, была построена в результате частичной «сшивки» жгута однослойных зигзагообразных (6,0) углеродных нанотрубок. В жгутах углеродные нанотрубки находились в трехкоординированных состояниях (у каждой нанотрубки было три соседних, см. рис. 1 а). При «сшивке» между частью атомов углеродных нанотрубок образовывались связи с атомами соседних нанотрубок. Атомы, образующие дополнительные ковалентные связи с атомами соседних нанотрубок, переходили в результате этого из трехкоординированных состояний в четырехкоординированные состояния (из состояний sp^2 –гибридизации в sp^3 –гибридизированные состояния). В результате этого процесса получалась исходная структура гибридной $sp^2 + sp^3$ фазы, которая затем подвергалась геометрической оптимизации методом теории функционала плотности в градиентном приближении [16, 17] (см. рис. 1 б). При расчетах использовался набор k – точек: $12 \times 12 \times 12$. Для ограничения размерности набора базисных функций значение E_{cutoff} было принято равным 950 эВ. Структурными параметрами, характеризующими гибридные фазы, были длины межатомных связей L_i и углы между ними φ_{ij} (см. рис. 2).

Рис. 2. Обозначения атомных позиций (I – II) и межатомных связей L_i в структуре $sp^2 + sp^3$ углеродных фаз.

3. Результаты и обсуждение

Изображения кристаллической структуры фазы и ее элементарной ячейки после геометрической оптимизации приведены на рис. 3. В процессе геометрической оптимизации сшитого жгута углеродных нанотрубок произошла существенная трансформация структуры исходных нанотрубок – круглые сечения исходных нанотрубок трансформировались в треугольные (см. рис. 3 а). Однако при этом атомы в структуре после геометрической оптимизации остались $sp^2 + sp^3$ –гибридизированными, и их структура не трансформировалась в структуру соединений, состоящих только из sp^3 или только из sp^2 атомов, подобно тому, как наблюдалось ранее для гибридных фаз, построенных на основе слоев графена [9]. Кроме того, интересной особенностью структуры изученной фазы является то, что в ней можно выделить цилиндрические фрагменты, соответствующие нанотрубкам (12,0), то есть структуру фазы, очевидно, возможно получить также в результате сшивки жгута углеродных нанотрубок (12,0), нанотрубки в котором располагаются в шестикоординированных состояниях.

Расчетные значения длин межатомных связей изменяются в диапазоне от $1,400\text{ \AA}$ до $1,563\text{ \AA}$. Различные длины ковалентных связей обусловлены тем, что они формируются различным числом электронных пар. Связи L_1, L_2, L_3 имеют длину $1,465$, $1,465$ и $1,457\text{ \AA}$ соответственно, это связи, образующиеся между четырехкоординированными (sp^3 –гибридизированными) атомами. Длина связи L_4 между трехкоординированным и четырехкоординированным атомами имеет

максимальную длину $1,563 \text{ \AA}$. Минимальная длина наблюдается для связей $L_5 = 1,402 \text{ \AA}$ и $L_6 = 1,400 \text{ \AA}$, которые образуются между трехкоординированными (sp^2 – гибрилизированными) атомами. Длины связей в гибридных фазах отличаются от значений, характерных для графита и алмаза. Степень этих отклонений характеризуется параметрами напряжений $Str_1 = 0,306 \text{ \AA}$ и $Str_2 = 0,265 \text{ \AA}$, которые рассчитываются как сумма модулей разницы длин связей в гибридных фазах и в идеальных структурах алмаза и графита.

Рис. 3. Геометрически оптимизированная структура элементарной ячейки (а) и кристаллической решетки (б) $sp^2 + sp^3$ углеродной фазы, получающейся при сшивке жгута однослойных УНТ (6,0).

Углы между связями в гибридной фазе имеют значения, отличающиеся от характерных значений для идеальных структур алмаза и графита. Так, у четырехкоординированных атомов углы между связями изменяются в диапазоне от $80,65^\circ$ и $121,25^\circ$, что существенно отличается от угла $109,47^\circ$, характерного для алмаза. Углы между связями у трехкоординированных атомов изменяются от $114,77^\circ$ до $123,07^\circ$, что также отличается от угла 120° , характерного для графита. Такие отклонения углов межатомных связей свидетельствуют о наличии значительных напряжений в структуре гибридной фазы. Количественной характеристикой этих напряжений являются деформационные параметры $Def_1 = 74,13^\circ$ и $Def_2 = 10,34$, рассчитываемые как сумма модулей разниц углов в гибридных фазах и в идеальных структурах алмаза и графита. Кристаллическая решетка гибридной фазы гексагональная, в элементарной ячейке содержится 48 атомов. Число атомов, находящихся в sp^2 – гибрилизированном состоянии к числу атомов в sp^3 – гибрилизированном состоянии соотносятся как 1:1. Плотность

гибридной фазы $\sim 2,114 \text{ г/см}^3$ меньше плотности кубического алмаза и графита.

Рис. 4. Плотность электронных состояний $sp^2 + sp^3$ углеродной фазы, получающейся при сшивке жгута однослойных УНТ (6,0).

Рис. 5. Зонная структура $sp^2 + sp^3$ углеродной фазы, получающейся при сшивке жгута однослойных УНТ (6,0).

Рассчитанная полная удельная энергия для гибридной фазы $E_{tot} = -156,98$ эВ/атом. Разница удельной энергии $sp^2 + sp^3$ фазы относительно энергии графита $\Delta E_{tot} = 0,294$ эВ/атом. Энергия сублимации гибридной фазы составляет 7,49 эВ/атом. Эти значения энергий лежат в диапазоне значений, характерных для углеродных материалов, устойчиво существующих при нормальных условиях, то есть, вероятно, эту фазу возможно экспериментально синтезировать.

Результаты расчетов зонной структуры и плотности электронных состояний гибридной фазы приведены на рис. 4 и 5. Плотность электронных состояний на уровне Ферми равна нулю, ширина запрещенной зоны составляет 0,54 эВ, то есть фаза должна проявлять полупроводниковые свойства.

4. Заключение

Таким образом, в работе были выполнены расчеты структуры и свойств новой гибридной $sp^2 + sp^3$ углеродной фазы, построенной на основе жгута углеродных нанотрубок (6,0). Эта фаза может устойчиво существовать при нормальных условиях. Синтезировать ее возможно в результате полимеризации углеродных нанотрубок либо молекулярных соединений, имеющих структуру углеродного каркаса, близкую к структуре фрагмента фаз. Проводящие свойства гибридной фазы должны быть полупроводниковыми, и ее можно использовать в качестве материала для электроники.

Библиографический список:

1. **Pierson, H.O.** Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing and applications / H.O. Pierson. – Noyes: Park Ridge, 1993. – 402 p.
2. **Беленков, Е.А.** Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение / Е.А. Беленков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский. – Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – 169 с.
3. **Беленков, Е.А.** Классификация структурных разновидностей углерода / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – Вып. 8. – С. 1640-1650.
4. **Belenkov, E.A.** Classification scheme of carbon phases and nanostructures / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // New Carbon Materials. – 2013. – V. 28. – I. 4. – P. 273-282.
5. **Duclos, S.J.** Effects of pressure and stress on C_{60} fullerite to 20 GPa / S.J. Duclos, K. Brister, R.C. Haddon et al. // Nature. – 1991. – V. 351. – I. 6325. – P. 380-382.
6. **Yoo, C.S.** Phase transformations in carbon fullerenes at high shock pressures / C.S. Yoo, W.J. Nellis // Science. – 1991. – V. 254. – I. 5037. – P. 1489-1491.

7. **Bashkin, I.O.** A new phase transition in the $T - P$ diagram of C_{60} fullerite / I.O. Bashkin, V.I. Rashchupkin, A.F. Gurov et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1994 – V. 6. – I. 36. – P. 7491-7498.
8. **Бражкин, В.В.** Аморфизация фуллерита (C_{60}) при высоких давлениях / В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, Ю.В. Антонов и др. // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1995 – Т. 62. Вып. 4. – С. 328-333.
9. **Беленков, Е.А.** Получение гибридных углеродных sp^2 и sp^3 фаз из слоев графена L_{4-8} / Е.А. Беленков, М.И. Тиньгаев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. – Вып. 6. – С. 41-46.
10. **Bucknum, M.J.** Effects of spiroconjugation in the electronic band structure of glitter / M.J. Bucknum // Carbon. – 1997. – V.35. – I. 1. – P. 1-16.
11. **Беленков, Е.А.** Структура новых $sp^2 + sp^3$ гибридных углеродных фаз, получаемых совмещением (n,n) однослойных углеродных нанотрубок / Е.А. Беленков, М.И. Тиньгаев // Письма о материалах. – 2015. – Т. 5. – № 1. – С. 15-19.
12. **Kuc, A.** Hexagon-preserving carbon foams: Properties of hypothetical carbon allotropes / A. Kuc, G. Seifert // Physical Review B. – 2006. – V. 74. – I. 21. – P. 214104-1-214104-10.
13. **Bernasconi, M.** Clathrates as effective p -type and n -type tetrahedral carbon semiconductors / M. Bernasconi, S. Gaito, G. Benedek // Physical Review B. – 2000. – V. 61. – I. 19. – P. 12689-12698.
14. **Dag, S.** Theoretical study of crossed and parallel carbon nanotube junctions and three-dimensional grid structures / S. Dag, R.T. Senger, S. Ciraci // Physical Review B. – 2004. – V. 70. – I. 20. – P. 205407-1-205407-9.
15. **Тиньгаев, М.И.** Гибридные фазы из углеродных нанотрубок $(8,0)$ / М.И. Тиньгаев, Е.А. Беленков // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2017. – Т. 14. – № 2. – С. 193-199.
16. **Koch, W.** A Chemist's guide to density functional theory: 2nd ed. / W. Koch, M.C. Holthausen. – Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. – 293 p.
17. **Perdew, J.P.** Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko et al. // Physical Review B. – 1992. – V. 46. – I. 11. – P. 6671-6687.