



УДК 541.138  
ББК 24.5

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ПОЧКОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

**Лебедев Николай Геннадьевич**

Доктор физико-математических наук,  
профессор кафедры теоретической физики и волновых процессов,  
Волгоградский государственный университет  
lebedev.ng@mail.ru, tf@volsu.ru  
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

**Аннотация.** В работе проведено моделирование геометрической структуры новых композитных материалов на основе углеродных нанотрубок и молекул фуллеренов – нанопочек. Осуществлен квантово-химический расчет электронного строения почковых нанотрубок с помощью полуэмпирических методов и показана энергетическая выгода таких структур.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, фуллерены, нанопочки, полуэмпирические методы, энергетические и геометрические характеристики.

### Введение

Углеродные нанотрубки (далее – УНТ) являются новыми аллотропными формами углерода, интенсивно исследуются экспериментально и теоретически с 1991 года. Преимущественная протяженная структура в сравнении с нанометровым диаметром позволяет отнести их к одномерным (1D) системам [1].

Сравнительно недавно экспериментально синтезированы новые композитные углеродные наноструктуры: «NanoBuds» (нанопочки) – однослойные нанотрубки с фуллеренами, расположенными на нанотрубках подобно почкам на ветках деревьев (рис. 1). Разработанный гибридный материал сочетает в себе черты как жестких нанотрубок, так и реакционноспособных фуллеренов, образуя некое подобие ветвей, покрытых почками или побегами [3].

Международная исследовательская команда, возглавляемая Альбертом Насыбуллиным (Albert Nasibulin) получила нанопочки в результате одностадийного контролируемого разложения монооксида углерода на поверхности частиц железа. Ключевым фактором для синтеза таких нанопочек является присутствие в атмосфере паров  $H_2O$  и  $CO_2$ . Оптимизация условий изготовления позволила достичь плотности фуллеренов на нанотрубках свыше 1 фуллерен/нм. Фуллереноподобные почки растут за счет диффузии и могут достигать размеров нескольких сотен нанометров, что превосходит возможности других методов получения данных структур. Фуллерены прикреплены к нанотрубкам очень прочно: они не смещаются при воздействии иг-

лы СТМ и электронного пучка просвечивающего микроскопа, не «отпочковываются» при нагревании до 7 000°С и не растворяются в органических растворителях, что свидетельствует о ковалентной природе их взаимодействия с нанотрубками (рис. 2) [3].

Наличие большого числа сильно искривленных «поверхностей» фуллеренов облегчает автоэлектронную эмиссию из нанопочек: пороговая напряженность поля составляет 0.65 В/мкм, что в 3 раза меньше, чем у «гладких» одностенных нанотрубок, а ток эмиссии значительно больше. Новый наноматериал обладает рядом особенностей, благоприятствующих его практическому применению. Например, фуллереновое покрытие препятствует слипанию нанотрубок в больших массивах, а неоднородность электронных характеристик вдоль оси НТ можно использовать в нанoeлектронике (устройства памяти, декодеры, квантовые точки). Немаловажна и простота изготовления нанопочек: комнатная температура, атмосферное давление, любые подложки. Они могут применяться в разнообразных микроэлектронных процессах, так как их способность к электронной эмиссии при комнатной температуре гораздо выше, чем просто у углеродных нанотрубок [3].

Первоначально исследователи полагали, что они получили одностенные нанотрубки с аморфным покрытием. Однако использование просвечивающей электронной микроскопии показало, что большая часть покрытия состоит из ковалентно связанных с поверхностью нанотрубки фуллеренов. Фуллерены, связанные с поверхностью нанотрубок, были представлены фракциями C<sub>42</sub>, C<sub>60</sub>, и даже C<sub>20</sub> – самый малый додекаэдр, который может быть составлен из атомов углерода (рис. 3) [3].

Почки получаются за счет реакции циклоприсоединения фуллеренов с углеродной нанотрубкой. Это приводит к реализации конвейерного цепного процесса, в результате которого фуллерены удаляются от каталитически активных частичек железа, в то время как растут новые нанотрубки и почки. Количество фуллеренов, связанных с каждой нанотрубкой, определяется содержанием следовых количеств воды и диоксида углерода в образце СО [3].

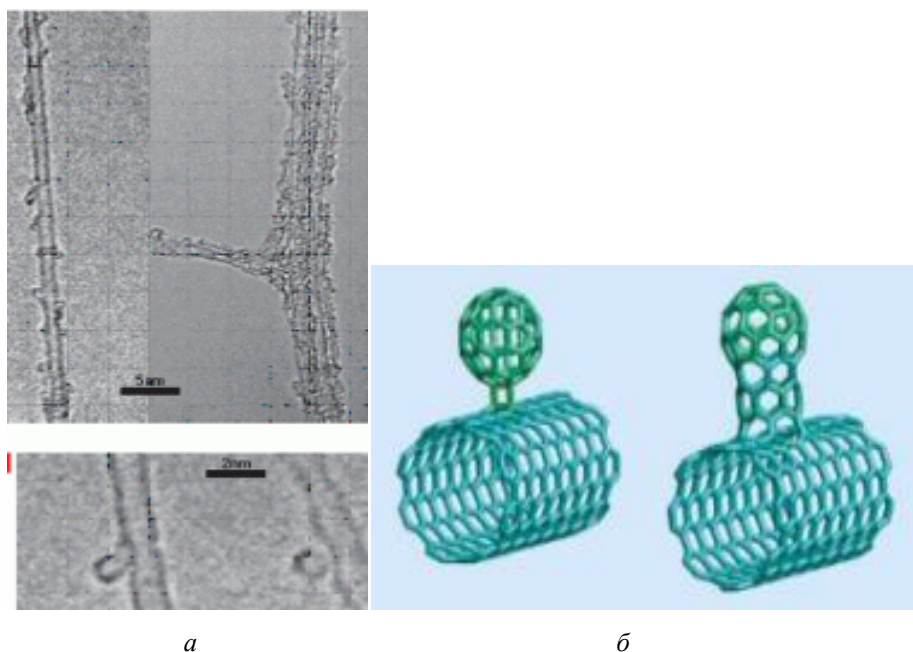


Рис. 1. Новые композитные углеродные наноструктуры:

*а* – изображения нанотрубок с прикрепленными к ним фуллеренами (метод просвечивающей электронной микроскопии), *б* – их компьютерные модели [3]

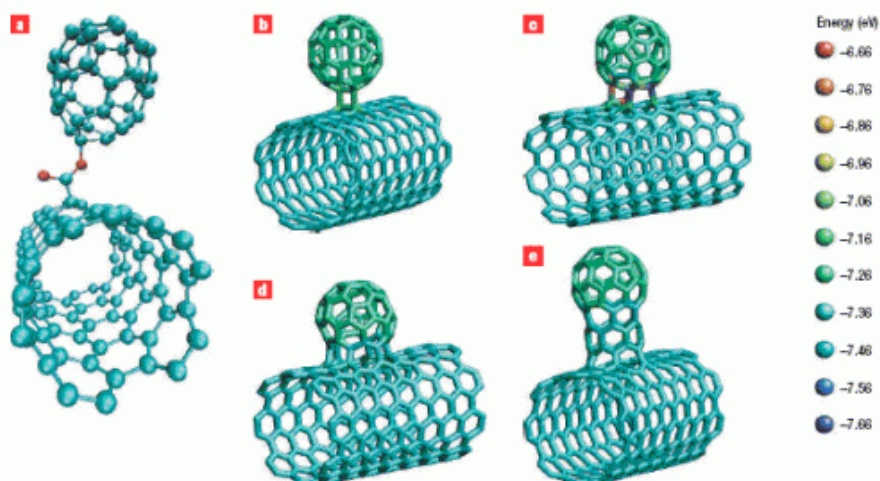


Рис. 2. Возможные варианты ковалентных связей между фуллеренами и нанотрубками [3]

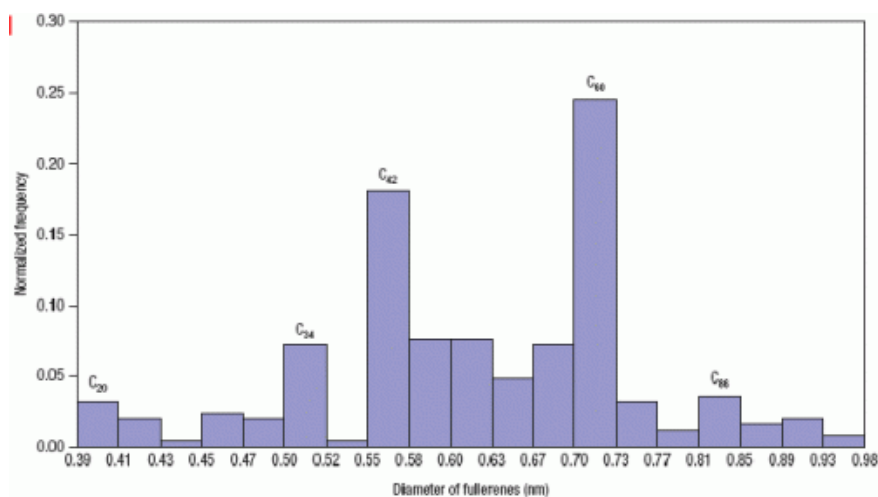


Рис. 3. Гистограмма распределения фуллеренов-нанопочек по размерам [3]

Электрические свойства нанопочек являются комбинацией свойств нанотрубок и фуллеренов. Первые обладают отличной проводимостью и инертностью, вторые вносят реакционную способность и хорошую электронную эмиссию. Это обстоятельство делает нанопочки особенно полезными в микроэлектронике, главным образом там, где востребован эффект холодной электронной эмиссии [3].

### Выбор модели и обсуждение результатов

В качестве геометрической модели УНТ использовались фрагменты нанотрубок типов (n, n) содержащие шесть элементарных ячеек вдоль оси каждой структуры. Для насыщения оборванных внешних валентных связей на границах кластера в качестве замыкающего элемента использовался атом водорода. Расстояния между атомами получены в процессе оптимизации геометрии кластеров методом сопряженных градиентов.

Молекулы фуллеренов присоединялись к нанотрубкам двумя химическими связями по типу 2+2 в середине выбранных кластеров, чтобы уменьшить влияние граничных условий (рис. 4).

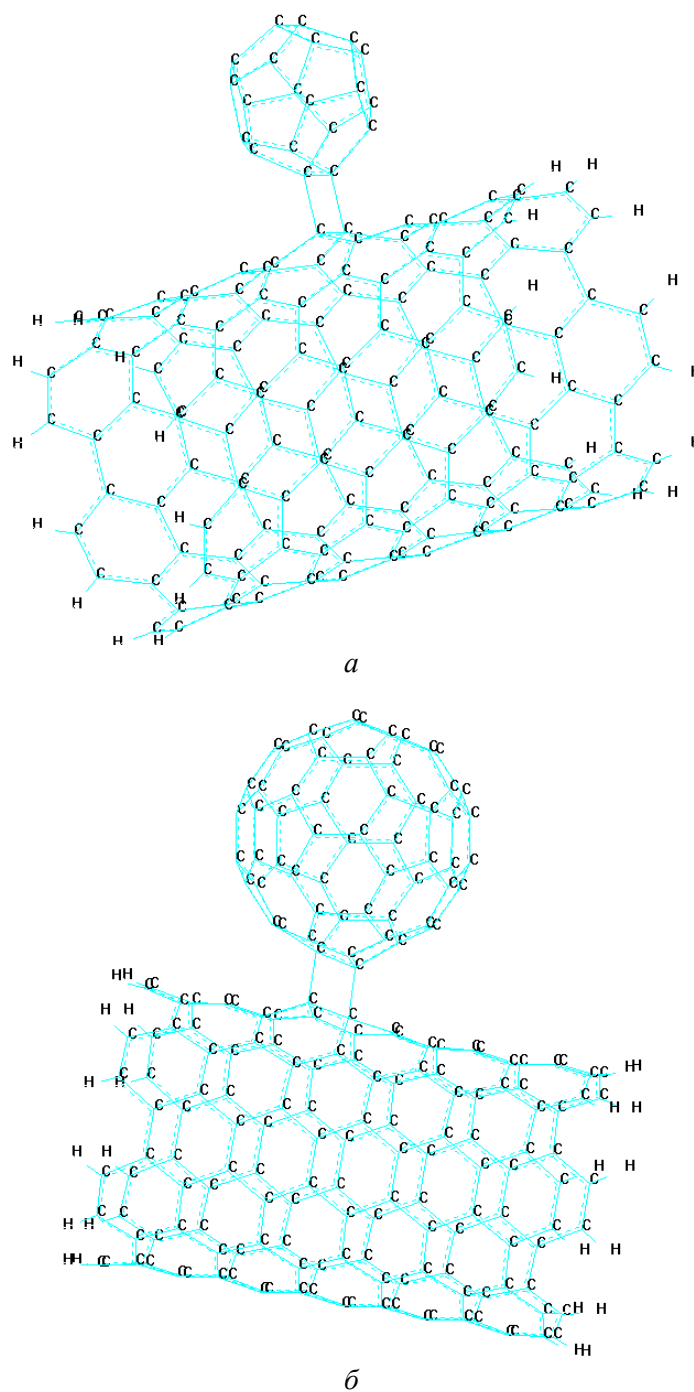


Рис. 4. Изображения нанотрубок (6, 6) с прикрепленными к ним фуллеренами C<sub>20</sub> (а) и C<sub>60</sub> (б) двумя химическими связями

Проведено квантово-химическое исследование электронного строения и энергетических характеристик зонной структуры композитных соединений углеродных нанотрубок и фуллеренов C<sub>20</sub> и C<sub>60</sub> (рис. 4) полуэмпирическими методами MNDO, PM3 и AM1 [3]. Расчеты проведены для углеродных трубок типа «arm-chair» (4,4), (5,5), (6,6), (7,7) и (8,8). Результаты расчетов трубок данного типа представлены в таблице.

Данные таблицы содержат результаты расчетов электронного строения и энергетических характеристик зонной структуры в зависимости от диаметра рассматриваемой нанотрубки. Рассчитаны энергии верхней занятой (ВЗМО) и нижней вакантной (НВМО) молекулярных орбита-

лей, ширина запрещенной зоны  $E_g$ , изменение ширины запрещенной щели в результате образования нанопочек  $\Delta E_g$ , длины связей нанопочек  $R_{C-tub}$ , удельная энергия образования нанопочек  $\Delta E$ , изменения длин межатомных связей в нанотрубке  $\Delta r_{tub}$  и фуллерене  $\Delta r(C_n)$  в месте их соединения.

Результаты расчетов показывают, что характерное расстояние между нанотрубкой и фуллереном составляет 1.5 Å. Энергии ВЗМО и НВМО слабо зависят от диаметра УНТ и фуллерена.

Анализ результатов показывает, что энергия связи трубок и фуллеренов является отрицательной величиной, что свидетельствует об энергетической выгоде образовавшихся структур, и убывает с ростом диаметров трубки и молекулы фуллерена.

Величина запрещенной щели  $E_g$ , рассчитанная как энергия электронного синглет-триплетного перехода, как правило увеличивается с ростом диаметров нанотрубки и фуллерена. Численное значение  $E_g$  позволяет отнести углеродные нанопочки к полупроводниковым структурам.

Наблюдается корреляция результатов и тенденций их изменения, полученных различными полуэмпирическими методами.

**Энергетические и геометрические характеристики электронной структуры цилиндрических нанотрубок и фуллеренов**

Тип трубки	$E_{ВЗМО}$ , эВ	$E_{НВМО}$ , эВ	$E_g$ , эВ	$\Delta E_g$ , эВ	$R_{C_n-tub}$ , Å	$\Delta E$ , эВ/N	$\Delta r_{C_n}$ , Å	$\Delta r_{tub}$ , Å
<b>AM1</b>								
$C_{20}$								
(4,4)	-7.06	-3.07	0.93	0.09	1.53	-1.37	0.11	0.27
(5,5)	-7.12	-3.01	1.34	0.25	1.54	-1.36	0.15	0.11
(6,6)	-7.00	-3.03	1.42	0.11	1.55	-0.82	0.11	0.17
$C_{60}$								
(5,5)	-7.02	-3.05	1.28	0.19	1.57	-0.68	0.13	0.16
(6,6)	-6.89	-3.06	1.38	0.07	1.56	-0.41	0.10	0.14
(7,7)	-6.85	-3.19	1.16	0.32	1.57	-0.66	0.08	0.09
(8,8)	-7.02	-2.98	1.78	0.12	1.57	-1.10	0.08	0.10
<b>MNDO</b>								
$C_{20}$								
(4,4)	-7.48	-2.44	1.91	0.68	1.56	-2.04	0.08	0.15
(5,5)	-6.92	-2.82	1.31	0.16	1.56	-1.36	0.08	0.16
(6,6)	-6.82	-2.90	1.24	0.14	1.56	-1.09	0.09	0.10
$C_{60}$								
(5,5)	-6.91	-2.81	1.32	0.17	1.59	-0.82	0.07	0.13
(6,6)	-6.48	-3.42	1.38	0.51	1.57	-2.18	0.19	0.11
(7,7)	-6.88	-2.75	1.69	0.13	1.59	-0.68	0.09	0.11
(8,8)	-6.88	-2.73	1.83	0.07	1.59	-0.27	0.07	0.11

Тип трубки	$E_{\text{ВЗМО}}, \text{эВ}$	$E_{\text{НВМО}}, \text{эВ}$	$E_g, \text{эВ}$	$\Delta E_g, \text{эВ}$	$R_{C_n-tub}, \text{Å}$	$\Delta E, \text{эВ/N}$	$\Delta r_{C_n}, \text{Å}$	$\Delta r_{tub}, \text{Å}$
<b>PM3</b>								
$C_{20}$								
(4,4)	-7.16	-3.05	0.94	0.13	1.54	-1.63	0.09	0.11
(5,5)	-7.11	-3.02	1.35	0.26	1.55	-1.36	0.08	0.10
(6,6)	-6.88	-3.21	1.05	0.28	1.55	-0.68	0.08	0.11
$C_{60}$								
(5,5)	-7.01	-3.01	1.24	0.15	1.57	-0.54	0.11	0.15
(6,6)	-7.07	-2.99	1.58	0.25	1.58	-0.41	0.14	0.09
(7,7)	-6.91	-3.05	1.57	0.06	1.58	-0.14	0.10	0.13
(8,8)	-7.00	-2.99	1.75	0.06	1.58	-0.41	0.07	0.12

### Заключение

1. В работе проведено моделирование геометрической структуры новых углеродных композитных наночастиц – нанопочек. Рассмотрен один из возможных вариантов присоединения молекул фуллеренов  $C_{20}$  и  $C_{60}$  к нанотрубкам двумя химическими связями по типу  $2 + 2$ .

2. Проведен квантово-химический расчет электронного строения углеродных нанопочек с помощью полуэмпирических методов квантовой химии MNDO, PM3 и AM1 в рамках модели молекулярного кластера.

3. Показано, что углеродные нанопочки являются энергетически выгодными структурами, которые можно отнести к классу полупроводников.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьячков, П. Н. Электронные свойства и применение нанотрубок / П. Н. Дьячков. – М. : БИНОМ, Лаборатория знаний, 2010. – 488 с.
2. Степанов, Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия / Н. Ф. Степанов. – М. : Мир, 2001. – 519 с.
3. Nasibulin, A. G. A novel hybrid carbon material / A. G. Nasibulin, P. V. Pikhitsa, H. Jiang, D. P. Brown [et al.] // Nature Nanotechnology. – 2007. – Vol. 2. – P. 156–161.

### REFERENCES

1. Dyachkov P.N. *Elektronnyye svoystva i primeneniye nanotrubok* [Electronic Properties and Applications of Nanotubes]. Moscow, BINOM, Laboratoriya znaniy Publ., 2010. 488 p.
2. Stepanov N.F. *Kvantovaya mekhanika i kvantovaya khimiya* [Quantum Mechanics and Quantum Chemistry]. Moscow, Mir Publ., 2001. 519 p.
3. Nasibulin A.G., Pikhitsa P.V., Jiang H., Brown D.P., et al. A Novel Hybrid Carbon Material. *Nature Nanotechnology*, 2007, vol. 2, pp. 156-161.

QUANTUM AND CHEMICAL INVESTIGATION OF ELECTRONIC STRUCTURE  
OF CARBON NANOBADS

**Lebedev Nikolay Gennadyevich**

Doctor of Physical and Mathematical Sciences,  
Professor, Department of Theoretical Physics and Wave Processes,  
Volgograd State University  
lebedev.ng@mail.ru, tf@volsu.ru  
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

**Abstract.** In this paper the simulation of the geometrical structure of the new composite materials based on carbon nanotubes and fullerene molecules – nanobads, was carried out. The quantum and chemical calculations of the electronic structure of nanobuds by semi-empirical methods were realized, and the energy benefits of such structures were shown.

**Key words:** carbon nanotubes, fullerenes, nanobuds, semi-empirical methods, energy and geometric characteristics.