

Квазиодномерные фуллерен-нанотрубные структуры: строение, энергетика образования и электронные свойства

Л. А. Чернозатонский¹⁾, А. А. Артюх, В. А. Демин

Институт биохимической физики им. Эмануэля РАН, 119334 Москва, Россия

Поступила в редакцию 20 декабря 2012 г.

Рассмотрен новый класс наноструктур: углеродные нанотрубы (УНТ), одетые в “шубу” из плотноупакованных фуллеренов C_{60} (или C_{70}), “приклеенны” к ней силами Ван-дер-Ваальса. Дана классификация таких упаковок. Расчеты, проведенные полуэмпирическим и молекулярно-динамическим методами, выявили наиболее энергетически устойчивые системы, а также показали, что топологический (Stone-Wallies) дефект на нанотрубе может помочь более выгодному “приклеиванию” к ней фуллерена. Показано, что молекулярное взаимодействие “шубы” из фуллеренов с нанотрубой приводит к существенному изменению ее электронного спектра – образованию минизон из большого числа ветвей, связанных со снятием вырождения уровней C_{60} , и свертке ветвей УНТ в меньшую, чем в УНТ, зону Бриллюэна системы. Этот факт должен существенно изменить взаимодействие света с такой наноструктурой по сравнению с УНТ и фуллеренами, что дает перспективу ее применения в фотовольтаике.

DOI: 10.7868/S0370274X13020100

Введение. В последнее время возрос интерес к углеродным композитным материалам с новыми физическими свойствами, отличными от свойств участвующих в них компонент. Это фуллерены внутри углеродных нанотруб (“шиподы” $C_{60}@CNT$, см., например, [1]) или между графеновыми слоями [2, 3], структуры графен–углеродные нанотрубы (УНТ) [4, 5], своеобразный композит, в котором фуллерены ковалентно прикреплены к УНТ в виде “почек” [6, 7], фуллерены C_{60} с нанотрубками, функционализированными карбоксильными группами [8]. Необходимость получения модификаций материалов фуллерен–УНТ диктуется прежде всего перспективой их применений в фотовольтаике. Известно, что фуллерены являются акцепторами электронов и хорошо возбуждаются светом. Даже если между C_{60} и УНТ и нет химической связи, а существует ковалентная связь, захваченные фуллеренами фотоэлектроны легко переносятся на проводящую нанотрубку, что повышает энергетику преобразования света в электричество [9].

В данной работе рассматривается новая молекулярная структура, $CNT@FT$ (*carbon nanotube into fullerene tube*), состоящая из слоя плотноупакованных фуллеренов, покрывающих нанотрубку в виде своеобразной “шубы” – фуллереновой нанотрубы (FT). Такую структуру можно получить в растворе фуллеренов путем “обмакивания” в него нанотруб, нанесенных на полимерную или графеновую

пленку, с последующим ее вытягиванием (методика Ленгмюра–Блоджетт [10]). Заметим, что покрытая молекулами ДНК углеродная нанотруба [11] может служить аналогом структуры $CNT@FT$. Исследования электронного спектра соединения показывают, что такая “кукуруза” может эффективно поглощать свет, а следовательно, и преобразовывать его в фототок в широком диапазоне от ИК до УФ.

Ниже приведены подробное исследование таких структур с “шубой” из наиболее распространенных фуллеренов C_{60} и более краткое описание покрытия УНТ фуллеренами C_{70} ввиду меньшей их распространенности. Структуры с покрытием фуллеренами большего диаметра могут быть рассмотрены аналогично.

Расчет геометрии и полных энергий структур проводился методом молекулярной динамики по программе GULP. Для построения энергетических спектров был использован метод теории функционала плотности DFT, реализованный в программном пакете Siesta.

Классификация $CNT@FT$. “Шуба” из одного слоя фуллеренов C_{60} (трубка из упакованных шариков) близка по структуре к трубочкам из сферических биоструктур [12]. Она может быть сформирована на УНТ любого диаметра. Наиболее плотная упаковка фуллеренов в “шубе” FT_h , когда каждый C_{60} окружен шестью соседями (псевдогексагональная h -структура; рис. 1а), может быть классифицирована аналогично классификации углеродных нанотруб (трубок из C -атомных “шариков”) [1]. Псевдо-

¹⁾e-mail: cherno@sky.chph.ras.ru

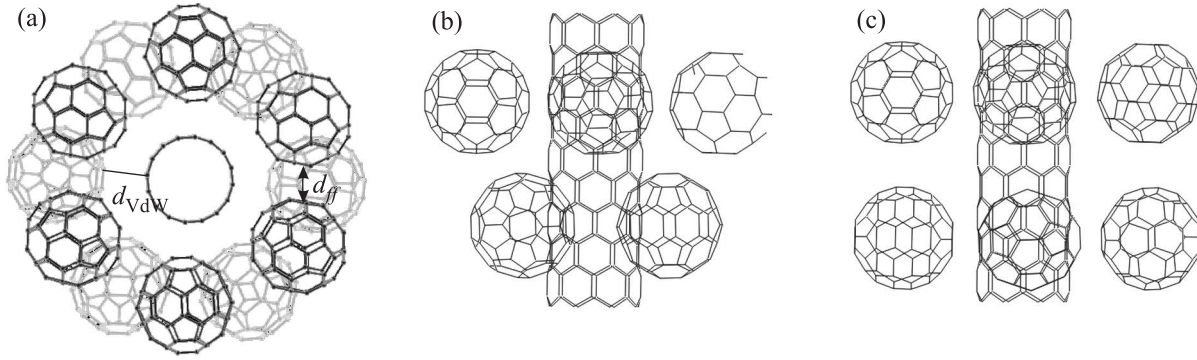


Рис. 1. (а) – Углеродная нанотруба (14, 0) в “шубе” $FT_h(7, 0)$ из C_{60} с “гексагональной” укладкой (вид сверху; верхний ряд C_{60} выглядит более ярким). (b) и (с) – Виды сбоку нанотрубы (8, 0) в “шубе” $FT_h(6, 0)$ с плотной упаковкой фуллеренов и $FT_s(8, 0)$ в “шубе” с “квадратной” укладкой C_{60}

квадратная упаковка FT_s (рис. 1b), в которой каждый фуллерен окружен четырьмя ближайшими соседями, классифицируется аналогично нанотрубам SiO_2 [13]. Таким образом, укладку “шубы” $FT(k, l)$ в ее развертке на плоскости удобно описать вектором хиральности $\mathbf{L}(k, l) = k\mathbf{e}_1 + l\mathbf{e}_2$, где k и l – целые числа, а \mathbf{e}_1 и \mathbf{e}_2 – единичные векторы элементарной ячейки FT с углом β между ними. Величины периметра $L = |\mathbf{L}|$ и периода суперячейки T ($L \bullet T = 0$) данной FT -структуры легко выразить через расстояние между центрами C_{60} -фуллеренов $d_{ff} \approx 1$ нм и числа k и l . Если угол β составляет 60° или 90° (h - или s -укладка), то довольно просто (по аналогии с УНТ [1] SiO_2 НТ [11]) получить выражения для L и T :

$$L_h(k, l) = d_{ff} \sqrt{(k^2 + kl + l^2)},$$

$$T = d_{ff} \frac{\sqrt{3\sqrt{l^2 + lk + k^2}}}{d_r} \text{ при } \beta = 60^\circ, \quad (1h)$$

$$L_s(k, l) = d_{ff} \sqrt{(k^2 + l^2)},$$

$$T = d_{ff} \frac{\sqrt{l^2 + k^2}}{d_r}, \text{ при } \beta = 90^\circ, \quad (1s)$$

где $d_r = \text{НОД}(2m + n, 2n + m)$, НОД – наименьший общий делитель.

Для оценки диаметра $D_{CNT}(n, m)$ входящей в “шубе” $FT(k, l)$ нанотрубы $CNT(n, m)$ нетрудно выразить его через диаметр цилиндра $D(k, l) = L(k, l)/\pi$, проходящего через центры фуллеренов:

$$D_{CNT}(n, m) \approx D(l, k) - d_f - 2d_{VdW}, \quad (2)$$

где $d_f \approx 0.7$ нм – диаметр фуллерена, $d_{VdW} \approx 0.3$ нм – расстояние между УНТ и C_{60} . Используя это выражение и соотношения (1), легко подобрать для лю-

бой УНТ “гексагональное” (или “квадратное”) покрытие однослойной фуллереновой “шубой” с диаметром D_h (или D_s).

Расчет системы $CNT@FT$ с хиральными компонентами существенно усложняется ввиду резкого увеличения числа атомов в ее элементарной ячейке, т.е. большей величины периода ее суперячейки по сравнению с периодом нехиральной системы с подобранном соразмерным количеством элементарных ячеек нанотрубы и “шубы”. Например, суперячейка системы $(n, 0)@FT(k, 0)$ может состоять из четырех элементарных ячеек нанотрубы на одну ячейку “гексагональной” $FT_h(k, 0)$, и пяти на две “квадратной” $FT_s(k, 0)$, а для хиральных систем – из более длинных. В качестве примеров было построено несколько нехиральных систем $CNT@FT$ с углеродными нанотрубками типа “зигзаг”: (8, 0), (10, 0), (12, 0) и (14, 0) и “кресло” ((6, 6), (16, 16)) в окружении молекул фуллеренов (рис. 1) – фуллереновых “шуб” $FT(k, 0)$. Для нанотруб (5, 0), (8, 0), (10, 0) и (6, 6) подходит покрытие с плотной упаковкой из шести фуллеренов, $FT(6, 0)$, в одном кольце вокруг нанотрубы, а для (14, 0) и (16, 16) – из семи $FT(7, 0)$.

Для диаметра второго слоя фуллеренов, упаковка которого непосредственно зависит от структуры первого, также можно получить приближенное выражение:

$$D_{2h}(k', l') = D_h(k, l) + 2\sqrt{(d_{VdW} + d_f/2)^2 - \left[\frac{2}{3}(d_{VdW} + d_f)\right]^2}, \quad (3h)$$

$$D_{2s}(k', l') = D_s(k, l) + 2\sqrt{(d_{VdW} + d_f/2)^2 - \frac{1}{2}(d_{VdW} + d_f)^2}. \quad (3s)$$

В нем фуллерены должны занимать место над тетраэдрическим или октаэдрическим углублением, об-

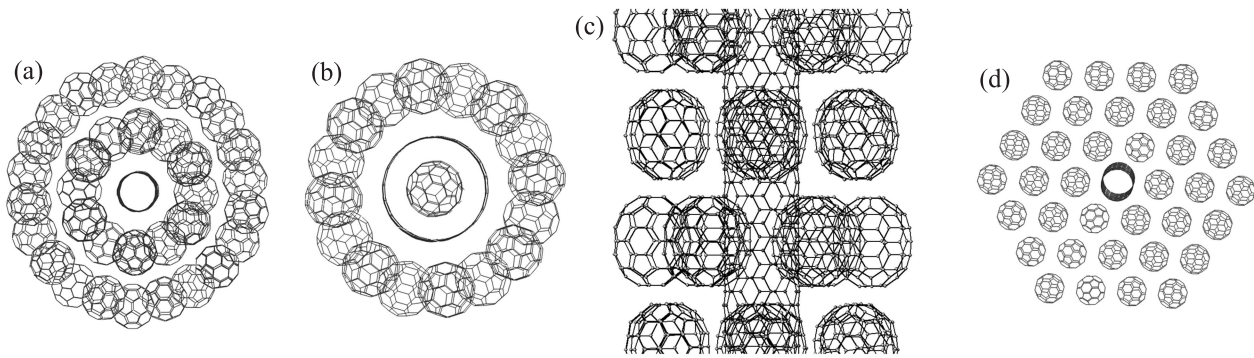


Рис. 2. (а) – Нанотруба (5, 4) в “шубе”, состоящей из двух слоев: $FT_h(6, 0)$ и $FT_h(11, 0)$ (вид сверху). (b) – Структура $C_{60}@CNT@FT_h(8, 0)$. (c) – Структура (5, 5) $@C_{70}T_h(6, 0)$ из фуллеренов C_{70} с “гексагональной” укладкой (вид сбоку). (d) – Нанотруба (5, 5) CNT внутри трех слоев фуллеренов C_{60} . (Расстояния между нанотрубой и фуллереном, а также между фуллеренами в кольце равны $d_{vdW} = (0.31–0.32)$ нм)

разованным тремя соседними фуллеренами первого FT_h -слоя (рис. 2а) или четырьмя в случае квадратной решетки FT_h .

Здесь подробно рассматриваются только структуры с не заполненными C_{60} -фуллеренами углеродными нанотрубками, т.е. на этапе формирования “шубы” концы УНТ полагаются закрытыми. Разумеется, можно формировать и структуры с “пиподами” типа $C_{60}@CNT@FT$ (см. пример на рис. 2b). Однако синтез подобных структур, скорее всего, окажется более сложным.

Классификацию структур CNT@FT с “шубой” $F_{70}T$ из фуллеренов C_{70} легко провести аналогично, используя расположение плотноупакованных фуллеренов на поверхности цилиндра нанотрубки. Из-за несферичности фуллерена (C_{70} имеет продольные размеры 0.84 нм и ширину $w_f = 0.71$ нм) приближенное выражение для диаметра хиральных $F_{70}T$ будет выглядеть несколько сложнее, чем для нехиральных. Расчеты показывают, что в энергетически оптимальной геометрии систем CNT@ $F_{70}T$ фуллерены C_{70} вытянуты вдоль оси углеродной нанотрубки и выстроены “браслетами” вокруг нанотрубки, т.е. центры фуллеренов лежат на окружности в плоскости, перпендикулярной оси УНТ. Самым стабильным состоянием обладает структура CNT@ $T_t(k, 0)$ с “триклинной” упаковкой (рис. 2с), для которой вектора e_1 и e_2 при ее развертке на плоскость не равны между собой. Здесь $|e_1| = 1.03$ нм – величина, равная расстоянию между центрами фуллеренов d_{ff} в направлении, перпендикулярном оси C_{70} , $d_{ff} \approx w_f + d_{vdW}$, $d_{vdW} \approx 0.32$ нм, вектор e_2 направлен под углом $\beta \approx 32.8^\circ$ к e_1 , $|e_2| = 0.84$ нм, а период вдоль оси системы $T_t = 2|e_2| \sin \beta \approx 1.96$ нм. Второй по устойчивости (см. табл. 1) оказывается “ромбическая” структура CNT@ $F_{70}T_r(k, 0)$ ($\beta = 90^\circ$, $|e_1| = 1.03$ нм, $|e_2| =$

1.26 нм = $T_r(k, 0)$). Для таких двух наиболее простых упаковок фуллеренов приближенные значения для периметра “шубы” равны $L(k, 0) \approx kd_{ff}$. Приравняв диаметр цилиндра $D_{70}(k, 0) = L(k, 0)/\pi$, проходящего через центры фуллеренов C_{70} , к его выражению через диаметр нанотрубки $D_{70}(k, 0) \approx D_{CNT}(n, m) + w_f + 2d_{vdW}$, можно подобрать соответствующую углеродную нанотрубку для выбранной “шубы” $F_{70}T_{r(s)}(k, 0)$.

Методы расчетов устойчивости структур. Моделирование систем и их оптимизация проводились методами механики и молекулярной динамики (МД) в рамках программного пакета GULP [14] с использованием потенциалов Бреннера [15] и Леннарда-Джонса [16].

Конечно, трудно подобрать точно соизмеримые периоды УНТ и фуллереновой оболочки, чтобы было проще рассчитывать свойства структуры CNT@FT в рамках одной суперячейки. Используя выражения (2) и (3), мы остановились на системах, в которых “шубы” и нанотрубки являются нехиральными, а УНТ имеют диаметры порядка 1 нм.

Расстояния d_{vdW} между нанотрубкой и фуллеренами C_{60} , а также между соседними фуллеренами примерно равны расстоянию в 1.002 нм между ближайшими молекулами в низкотемпературной фазе фуллерита ($T < 200$ К), где фуллерены C_{60} выстроены в гранцентрированную кубическую решетку с постоянной решетки 1.417 нм [17]. Известно, что при температуре более 260 К молекулы C_{60} в кристалле фуллерита начинают быстро вращаться по всем степеням свободы, что приводит к уменьшению связывающих ван-дер-ваальсовых сил [17]. Проведенный МД-расчет дает похожую картину и для всех построенных систем: при температуре более 260 К молеку-

Энергия образования молекулярно связанных структур

D_{CNT} , нм	D , нм	Структура	$E/\text{атом}$, эВ
		Фуллерит (fcc элементарная ячейка)	0.113
0.55	1.6	$(7, 0)@FT_s(5, 0)$	0.060
0.55	1.6	$(7, 0)@FT_h(5, 0)$	0.079
1.09	2.2	$(14, 0)@FT_h(7, 0)$	0.084
2.16	2.2	$(16, 16)@FT_h(7, 0)$	0.087
0.78	1.9	$(10, 0)@FT_s(6, 0)$	0.089
0.78	1.9	$(10, 0)@FT_h(6, 0)$	0.090
0.81	1.9	$(6, 6)@FT_h(6, 0)$	0.091
1.41	2.5	$(18, 0)@FT_h(8, 0)$	0.091
0.63	1.9	$(8, 0)@FT_s(6, 0)$	0.093
0.63	1.9	$(8, 0)@FT_h(6, 0)$	0.094
0.86	1.9 3.5	$(5, 5)@FT_h(6, 0)@FT_{h2}(11, 0)$	0.100
0.67	2.1	$(5, 5)@C_{70}T_s(6, 0)$	0.578
0.67	2.1	$(5, 5)@C_{70}T_h(6, 0)$	0.807

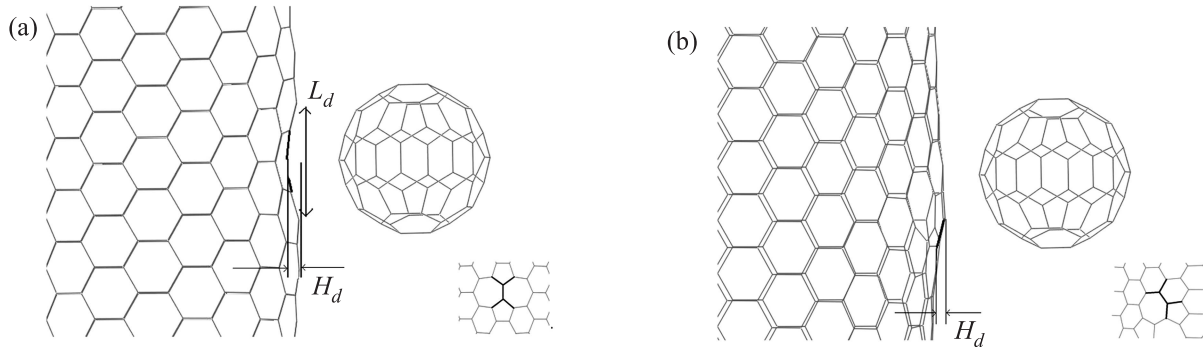


Рис. 3. УНТ-фрагменты с фуллереном C_{60} , “прилипшим” к вогнутому ($\pi/2$) SW-дефекту (а) и к выпуклому участку ($\pi/4$) SW-дефекта (б) на нанотрубе (16, 16)

лы фуллеренов вращаются по всем степеням свободы, в том числе и вокруг нанотрубы.

В качестве примера исследования устойчивости систем CNT@FT мы приведем результаты МД-моделирования структуры $(10, 0)@FT_h(6, 0)$ при постоянной температуре ($T = 100, 200$ и 300 К) в течение 15 пс при шаге 0.1 фс. В качестве расчетного фрагмента было выбрано 2 периода суперячейки системы. При 100 К фуллерены стоят на месте, при 200 К слегка колеблются вокруг оси нанотрубы со смещением около 0.05 нм, а при 300 К наблюдаются медленное движение вокруг УНТ и вращение фуллеренов вокруг своей оси (один оборот – около 30 пс). Это время по порядку величины совпадает с измеренным методом ядерного магнитного резонанса периодом вращения C_{60} (от 6.8 до 14.9 пс) в фуллерите при изменении температуры от 241 до 331 К [18, 19], а также с периодом вращения фуллеренов

при 300 К, помещенных между двумя слоями графена (10 пс) [3], хотя и несколько превосходит их.

Интересно, что в случае многослойного покрытия нанотрубы фуллерены могут изменять первоначальную укладку. Так, в случае трех C_{60} -слоев на нанотрубе с близким к фуллереновому диаметром МД-расчет показывает, что при 100 К фуллерены выстраиваются вокруг УНТ в виде линейных цепочек, плотно упакованных друг с другом в гексагональную решетку (рис. 3d).

Энергетические характеристики. Рассматриваемые системы CNT@FT являются устойчивыми и энергетически выгодными по сравнению с отдельными их элементами. Энергия образования (выгодного соединения молекул в систему) в них оценивалась по следующей формуле:

$$E = (E_s E_{nt} - n_f E_f) / N, \quad (4)$$

где E_s – энергия системы, E_{nt} – энергия нанотрубы, n_f – количество фуллеренов в структуре, E_f – энергия одной молекулы C_{60} , N – количество атомов всей структуры. Полученные для различных систем CNT@FT энергии приведены в табл. 1. Из их сравнения видно, что “гексагональная” укладка фуллеренов относительно друг друга в слое FT является более энергетически выгодной по сравнению с “квадратной”.

В расчетах использовались периодические граничные условия. Период ячейки выбирался так, чтобы расстояние между самими фуллеренами и нанотрубой соответствовало формулам (1) и (4).

Закрепление. Из-за малого трения Фуллерены в принципе могут “соскакать” с нанотрубы (эффект, аналогичный “телескопическому” вытягиванию однослойной нанотрубы из многослойной [20]). Поэтому интересно выяснить, может ли фуллереновая “шуба” более тесно прикрепиться к нанотрубке. Известно, что в реальности на УНТ существуют дефекты. Даже на наиболее совершенной однослойной нанотрубке их оказывается несколько на одном микрометре [1, 21]. Мы рассмотрели ситуацию, когда фуллерен может “прилипнуть” к дефекту из-за большей величины взаимодействия с ним, чем с совершенной поверхностью УНТ. При этом другие фуллерены будут пристраиваться к одной из молекулярно (или ковалентно) прикрепленных к дефекту молекул C_{60} и тем самым формировать фуллереновую “шубу” с увеличением общей молекулярной связи ее с УНТ.

В УНТ наблюдаются главным образом дефекты типа Стоуна–Валиса (S–W) [21]. (Они хорошо идентифицируются с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [22].) Мы оценили энергетическую ситуацию прикрепления к одному из таких дефектов фуллерена для нанотрубок диаметром 0.7–2.8 нм разного типа (в основном кресельного) (рис. 3). Подобный дефект представляет собой конфигурацию из двух пентагонов и двух гептагонов, возникающих при локальном повороте одной C–C связи между четырьмя гексагонами на угол $\pi/2$. Высокая энергия формирования барьера такой реакции оценивается в 4.8 эВ [23], что объясняет малую плотность дефектов S–W на нанотрубке. Подобный дефект легко образуется под действием внешних неравновесных условий (например, быстрого охлаждения после нагрева или облучения электронами [23]). Он остается стабильным при комнатной температуре за счет высокого барьера обратного разворота связи (≈ 5 эВ [24]). С помощью СЭМ наблюдались различные развороты S–W-дефекта по отношению к оси УНТ (различные расположения C–C-связи, объединяющей два пентагона)

[22, 23]. Так, для УНТ кресельного типа возможны углы разворота связи относительно оси УНТ $\alpha = \pi/2$ (рис. 3а) и $\pi/4$ (рис. 3б), а для УНТ типа “зигзаг” α равно $3\pi/4$ и 0. Для хиральных УНТ существует множество углов поворота α S–W-дефекта. Их можно разделить на группы с образованием тупого или острого углов α . Примеры прилипания фуллерена к нанотрубке приведены на рис. 3.

Для УНТ кресельного типа в случае, если угол между осью нанотрубы и SW-связью составляет $\pi/2$, в структуре УНТ появляется вогнутый участок, в который может “ложиться” фуллерен (рис. 3а). При этом взаимодействие Ван-дер-Ваальса оказывается больше по сравнению со случаем расположения C_{60} на бездефектном участке нанотрубы. Например, выигрыш в энергии “прилипания” для нанотрубы (13, 13) составляет ≈ 0.35 эВ/атом.

Нами проведен расчет оптимальных геометрий структур УНТ@ C_{60} с дефектами и без них при периодических граничных условиях. Длина УНТ во всех расчетах составляла более 3.5 нм, чтобы исключить влияние фуллеренов друг на друга, а также большую плотность дефектов. Расчет показывает, что размеры возникающей вогнутости в зависимости от диаметра УНТ ($D = 0.7$ –2 нм) колеблются в следующих пределах: глубина $H_d = (0.06$ –0.15) нм, длина $L_d = (0.54$ –0.56) нм. Таким образом, фуллерен подходит на ≈ 0.1 –0.2 нм ближе к центру УНТ, увеличивая область межмолекулярного взаимодействия.


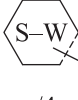



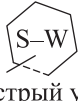
Если угол между осью и связью составляет $\pi/4$, на УНТ образуется небольшая выпуклость высотой $H_d \approx 0.5$ нм (рис. 3б), вблизи которой прилипание C_{60} может также иногда быть более выгодным, чем прилипание к бездефектному участку нанотрубы.

Для зигзагообразных нанотрубок наличие S–W-дефекта с поворотом C–C-связи приводит к появлению выпуклости, что уменьшает энергию взаимодействия C_{60} с ней. Таким образом, возможны случаи как увеличения, так и уменьшения энергии образования связи за счет наличия дефекта.

Похожая ситуация наблюдается для хиральных нанотрубок. Если дефект приводит к образованию вогнутости, энергия образования увеличивается. В случае же выпуклости в зависимости от диаметра УНТ возможно как небольшое увеличение, так и уменьшение ее относительно “бездефектного прилипания”.

Данные по разности энергий “прилипания” $\Delta E = (E_f - E_d)/N$ к дефектному (E_d) и свободному бездефектному (E_f) участкам нанотрубок (где $E_{d,f}$ – полные энергии выбранного фрагмента, N – количество атомов в системе) приведены в табл. 2.

Энергетические характеристики ΔE в зависимости от угла α между разворачиваемой С–С-связью и осью УНТ*

УНТ	α	ΔE (эВ/ат.)	α	ΔE (эВ/ат.)
(6, 6)		-0.02		-0.03
(10, 10)		-0.04		0.09
(13, 13)		-0.11		0.11
(16, 16)		-0.05		-0.13
	$\pi/2$		$\pi/4$	
(8, 0)		0.02		
(12, 0)		-0.03		0.01
(14, 0)		0.15		0.10
(24, 0)		-0.01		
	0		$3\pi/4$	
(5, 4)		0.01		0.02
(7, 8)		-0.03		-0.01
(12, 11)		-0.01		0.07
	Тупой угол		Острый угол	

* На схемах: штриховая линия – С–С-связь до поворота, сплошная – после поворота с образованием SW-дефекта.

Расчет показал, что наличие на УНТ дефекта-вакансии (отсутствие одного или двух С-атомов в решетке нанотрубы) мало сказывается на увеличении энергии “прилипания” фуллерена (< 0.02 эВ/ат. для УНТ с диаметром в рассматриваемом диапазоне 0.6–2 нм).

Электронные спектры. Для построения электронных спектров был использован метод теории функционала плотности DFT [25], реализованный в программном пакете Siesta [26]. Он позволяет проводить квантово-химические расчеты из первых принципов (ab initio) в рамках метода локальной электронной плотности (LDA) в параметризации Пердью и Цунгера [27]. Исследуемые структуры помещались в “периодичный ящик” так, чтобы расстояние между ними и их периодичными образами было не меньше 10 Å. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по сетке Монхорста–Пака $1 \times 1 \times 50$.

В качестве примеров нами были рассмотрены структуры с нанотрубой (7, 0), окруженной “шубой” $FT_s(5, 0)$ и $FT_h(5, 0)$. Элементарная ячейка системы (7, 0)@ $FT_s(5, 0)$ была выбрана из 5 ячеек нанотрубы и 10 фуллеренов, что дает соразмерность входящих в нее фрагментов структуры. Для расчета были заданы периодические граничные условия с параметрами трансляции $z = 21.23$ Å вдоль оси трубы и $y = 50$ Å для исключения химического взаимодействия между соседними структурами. Ячейка системы (7, 0)@ $FT_h(5, 0)$ содержит на одну ячейку трубы меньше, поскольку гексагональная упаковка является более плотной. Следовательно, параметр трансля-

ции $z = 16.97$ Å (параметры $x = y = 50$ Å, как и в предыдущем случае).

На рис. 4 представлено сравнение энергетических спектров систем (7, 0)@ $FT_{h,s}(5, 0)$ и их компонент. Углеродная нанотруба (7, 0) имеет запрещенную зону $E_g = 0.27$ эВ (рис. 4а). Изолированная молекула C_{60} имеет разницу энергий между верхней заполненной молекулярной орбиталью (НОМО) и нижней свободной (LUMO) в 1.5 эВ (рис. 4б), а ее электронные уровни сильно вырождены из-за высокой симметрии усеченного икосаэдра C_{60} [17]. Спектры нанотрубы с оболочкой из фуллеренов с различной их упаковкой представлены на рис. 4с–е. Характер спектра CNT@FT вблизи уровня Ферми изменяется слабо по сравнению с нанотрубой (7, 0): ширина запрещенной зоны практически сохраняется (E_g для s- (h-) упаковки равна 0.25 (0.27) эВ). Поскольку суперячейки систем (7, 0)@ $FT_{h,s}(5, 0)$ содержат в себе 4 или 5 элементарных ячеек нанотрубы в зависимости от упаковки фуллеренов (4 для “гексагональной” и 5 для “квадратной”), такое увеличение периода системы вдоль оси нанотрубы приводит к уменьшению зоны Бриллюэна (ЗБ) и увеличению числа ветвей в спектре (рис. 4с–е) по сравнению со спектром одной нанотрубы (рис. 4а). Добавление фуллеренов и потеря ими симметрии икосаэдра из-за молекулярного взаимодействия с нанотрубой приводит к образованию минизон. Последние состоят из большого числа ветвей спектра, что связано со снятием вырождения уровней C_{60} и сверткой ветвей УНТ в меньшую ЗБ (сравните рис. 4а и d). Как видно из сравнения рис. 4с

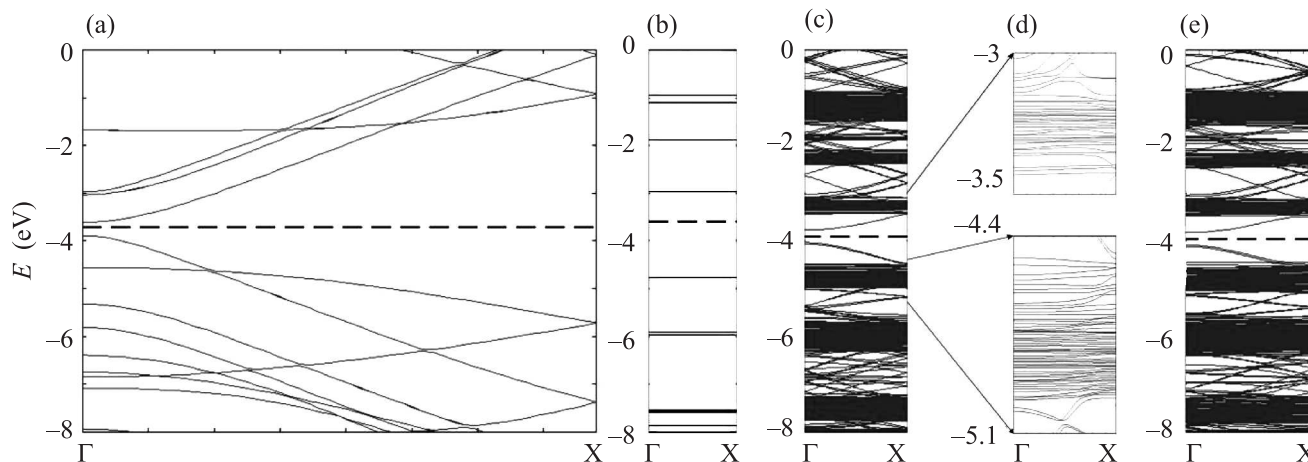


Рис. 4. Энергетические спектры $E(k)$ квазиодномерной системы CNT@FT и ее компонент: (a) – нанотрубы (7, 0), (b) – фуллерена C_{60} , (c) – системы (7, 0)@FT_s(5, 0), (d) – минизон вблизи уровня Ферми, (e) – системы (7, 0)@FT_b(5, 0). Штриховая линия – уровень Ферми

и е, тип упаковки фуллереновой “шубы” на характер спектра значительно не влияет: примерно одинаковой ширины минизоны остаются сосредоточенными вблизи энергий, соответствующих уровням свободного фуллерена C_{60} . Спектры систем с другими вставленными УНТ (как типов “зигзаг” и “кресло”, так и хиральными) имели тот же характер широких минизон и щель E_g , мало отличающуюся от запрещенной зоны “одинокой” УНТ.

Выводы. Итак, в настоящей работе предложена новая стабильная, энергетически выгодная углеродная структура из нанотрубы, окруженной слоем фуллеренов. Получены формулы для построения “шубы” с плотными упаковками фуллеренов. В качестве выгодного места зарождения такого слоя рассмотрен дефект S–W на УНТ, на котором должен “задержаться” первый фуллерен C_{60} в силу большего притяжения его силами Ван-дер-Ваальса, чем в случае совершенной цилиндрической поверхности УНТ. Подобная “шуба” может быть построена для любой УНТ при использовании приведенных авторами формул. Благодаря проводящим свойствам и широким спектрам плотности состояний вблизи Γ -точки электронного CNT@FT-спектра, возникающим из-за взаимодействия фуллеренов с УНТ, подобные соединения могут быть использованы в фотогальванических устройствах. Можно надеяться, что новые композитные CNT@FT-структуры с исключительно широким электронным энергетическим спектром будут востребованы и в различных физико-химических приложениях.

Авторы благодарны за плодотворные обсуждения проф. Йохену Брюнингу (J. Bruening) и проф. Евге-

нию Кацу (E. Katz). Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 11-02-01453/12), а так же совместного русско-немецкого гранта DFG 436 RUS 113/990/0-1 и программы F7-2012 (гранта FAERCAR). Все вычисления выполнены с использованием ресурсов межведомственного суперкомпьютерного центра (МЦЦ) и суперкомпьютерного комплекса МГУ “Ломоносов”.

1. *Carbon nanotubes: Properties and application* (ed. by M. J. O'connell), CRC Press, FL, USA, 2006.
2. S. Saito and A. Oshiyama, *Phys. Rev. B* **49**, 17413 (1994).
3. M. Ishikawa, S. Kamiya, S. Yoshimoto et al., *Journal of Nanomaterials* **2010**, (2010).
4. D. Kondo, S. Sato, and Y. Awano, *Applied Physics Express* **1**, 074003(3) (2008).
5. Л. А. Чернотатонский, Е. Ф. Шека, А. А. Артюх, *Письма в ЖЭТФ* **89**, 412 (2009)
6. A. G. Nasibulin, P. V. Pikhitsa, H. Jiang et al., *Nature Nanotechnology* **2**(3), 156 (2007).
7. X. Wu and X. C. Zeng, *ACS Nano*. **2**, 7 (2008).
8. C. Li, Y. Chen, Y. Wang et al., *J. Mater. Chem.* **17**, 2406 (2007).
9. N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang et al., *Appl. Phys. Lett.* **62**, 6 (1993).
10. Langmuir-Blodgett film // Wikipedia, the free Encyclopedia. – http://en.wikipedia.org/wiki/Langmuir%E2%80%93Blodgett_film.
11. M. Zhang, A. Jagota, M. S. Strano et al., *Science* **302**, 1545 (2003).
12. R. O. Erickson, *Science* **181**(4101), 705 (1973).
13. Л. А. Чернотатонский, *Письма в ЖЭТФ* **80**(10), 732 (2004).

14. J. D. Gale and A. L. Rohl, *Mol. Simul.* **29**, 291 (2003).
15. D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990).
16. J. E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc. A* **106**, 463 (1924).
17. *Fullerene polymers and fullerene polymer composites* (ed. by P. C. Eklund and A. M. Rao), Springer, Berlin, 2000.
18. P. A. Heiney, G. B. M. Vaughan, J. Fischer et al., *Phys. Rev. B* **45**, 4544 (1992).
19. R. D. Johnson, C. S. Yannoni, H. C. Dorn et al., *Science* **255**, 1235 (1992)
20. J. Cumings and A. Zettl, *Science* **289**(5479), 602 (2000).
21. F. Banhart, J. Kotakoski, and A. V. Krasheninnikov, *ACS Nano* **5**, 26 (2011).
22. Y. Miyamoto, A. Rubio, S. Berber et al., *Phys. Rev. B* **69**, 121413R (2004)
23. L. Li, S. Reich, and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **72**, 184109 (2005).
24. J. Kotakoski, J. C. Meyer, S. Kurasch et al., *Phys. Rev. B* **83**, 245420 (2011).
25. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. A* **136**, 864 (1964).
26. Y. J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
27. J. P. Perdew and A. Zunger, *PRB* **23**, 5075 (1981).