Письма в ЖЭТФ, том 87, вып. 9, с. 575 – 579 © 2008 г. 10 мая

Новые баррелены и тубулены из бора

Л. А. Чернозатонский[1)]+, *П. Б. Сорокин*+*∇, *Б. И. Якобсон*□

+*Институт биохимической физики РАН, 119334 Москва, Россия*

**Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия*

∇*Институт физики им. Л.В. Киренского, 660049 Красноярск, Россия*

□*Department of Mechanical Engineering & Material Science and Department of Chemistry, Rice University 77251, Houston, Texas, USA*

Поступила в редакцию 24 марта 2008 г.

Предложена структура и описываются свойства нового класса борных наноструктур – барреленов и тубуленов, основанных на решетке атомов бора, построенной по принципу чередования B-атомных полигонов с центровыми атомами и без них. С помощью *ab-initio* DFT расчетов проведены вычисления энергии и электронной структуры ряда фуллерен-баррелен-нанотруба, основанного на наиболее низкоэнергетичном фуллерене B_{80}. Показано, что энергия и ширина запрещенной зоны барреленов ниже соответствующего им фуллерена и стремится в бесконечном пределе к соответствующим значениям для нанотруб. Показано, что существуют близлежащие по энергии изомеры нанотруб одного типа, существенно отличающиеся симметрией и электронными свойствами – полупроводник (симметрия C_{5v}) и металл (симметрия D_{5h}).

PACS: 31.15.Ar, 61.48.–c, 68.65.–k, 81.05.Tp

Введение. В последнее время в связи с возможными применениями в нанотехнологиях наряду с углеродными возрос интерес к борным наноструктурам, представляющим собою кластеры, нанолепестки, нанотрубы и фуллерены [1 – 6]. В этих работах уделялось внимание структуре, основанной на треугольной сетке атомов, каждый из которых связан ковалентно с шестью (в случае нанотруб), или некоторые еще и с пятью, ближайшими соседями (в случае полиэдрических кластеров), что соответствует правилу построения борных кластеров, принципу Aufbau [2]. Подобная треугольная решетка с гексагональной структурой обычных углеродных нанотруб, но укрепленная атомами в центрах каждого шестичленного цикла, использовалась при построении и других полых структур на основе диборидов [7 – 9] и алюминия [10]. Отметим, что ранее на примере фуллеренов $M_{1-x}B_2$ отмечалось повышение устойчивости подобных полиэдров MB_2 при изымании части таких атомов металлов (M) из центров полигонов [9]. И вот совсем недавно [1] эта идея была подкреплена предсказанием фуллерена B_{80}, каркас усеченного икосаэдра B_{60} которого содержит еще атомы бора только в центрах 20-ти гексагонов. Он оказался самым энергетически выгодным из целого ряда каркасных структур фуллеренов с большим или меньшим числом атомов бора. Согласно вычислениям тех же авторов, сам фуллерен B_{60} оказался метастабилен.

Было также показано [6], что аналогичный борной структуре слой является стабильным и обладает металлическими свойствами, тогда как нанотрубы [11] являются полупроводниками.

В данном сообщении мы обращаем внимание на возможность существования класса родственных по построению B_{80} полиэдрических структур, также энергетически весьма устойчивых с более низкими значениями энергии, чем B_{80}, и стабильных металлических нанотруб, отличающихся по симметрии от ранее рассмотренных полупроводниковых.

Вычислительный метод и детали расчета. Все вычисления проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) [12] с использованием программы VASP [13 – 15], позволяющей проводить квантовохимические расчеты из первых принципов (*ab initio*) в рамках функционала метода обобщенного градиента (GGA) в параметризации Пердью, Бурке и Эрнзерхофа [16]. В качестве базиса был использован набор плоских волн. Величина энергии обрезания в расчете равнялась 318 эВ. Оптимизация атомной структуры проводилась до тех пор, пока межатомные силы не становились меньше 0.04 эВ/Å. Исследуемые структуры помещались в “периодичный ящик” так, чтобы расстояние между ними и их периодичными образами было не меньше 12Å.

1)e-mail: cherno@sky.chph.ras.ru

Результаты и обсуждение. В работе [1] был исследован ряд борных кластеров B_n ($n = 12$, 20, 38, 44, 60, 65, 72, 80, 92, 110). В частности, было получено, что когезионная энергия структур B_{65}, B_{80}, B_{92} и B_{110} ниже, чем энергия кольца бесконечного радиуса (ленты из бора), которую можно считать мерой устойчивости борных структур. Нами рассматривается новый класс борных кластеров, основанных на решетке атомов, построенной по тому же принципу, что и B_{80}, то есть на чередовании В-атомных полигонов с центровыми атомами и без них (см. рис.1a). В ячейке B_8, состоящей из трех элементарных ячеек структуры MB_2 [9], 8 мест занято атомами бора, одно место – "пустое". Связь между единичными векторами элементарной ячейки плоской структуры, основы для нанотруб, и простой гексагональной решеткой (обычного графитового или MB_2 [9] слоя) имеет следующий вид:

$$\mathbf{b}_1 = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2, \quad \mathbf{b}_2 = 2\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1.$$

Разная ориентация векторов $\mathbf{b}_i$ и $\mathbf{a}_i$ ведет к тому, что борные нанотрубы $\{N, M\}$ имеют отличную классификацию от нанотруб, основанных на простой гексагональной решетке [11]. Так, они также делятся на два класса: хиральные и ахиральные (в зависимости от наличия или отсутствия в их группе симметрии винтовой оси симметрии), однако последний класс подразделяется на (i) зигзагные нанотрубы с равными индексами $N = M$ (в отличие от $n = 0$ для обычных зигзагных нанотруб [17]), (ii) кресельные нанотрубы с одним нулевым индексом $N \neq 0$ и $M = 0$ (в отличие от равных индексов $n = m$ для обычных кресельных нанотруб [17]). Заметим, что подобный слой (рис.1a) и основанные на нем устойчивые структуры могут быть организованы заменой "центровых" борных атомов на атомы другого элемента, например, атомы металла (M) – решетка MB_3.

Исследуемые полиэдры отличаются от сфероподобных [1] встроенным между полусферами-"шапками" цилиндрическим фрагментом (рис.1b,c,d). Подобные бочкообразные углеродные структуры были названы ранее барреленами (длина цилиндра в которых сравнима с диаметром "шапок") [18], а тубулярные, длина которых существенно больше их диаметра, – тубеленами [19]. За данными цилиндрическими структурами впоследствии закрепилось название "нанотрубы" [17].

Здесь мы подробно остановимся на рассмотрении структуры и свойств рядов фуллерен-баррелен-нанотруба, основанных на фуллерене B_{80} (см. рис.1b,c), и кратко – на подобном ряде, основанном на новом малом бочкообразном фуллерене B_{50}, рис.1d.

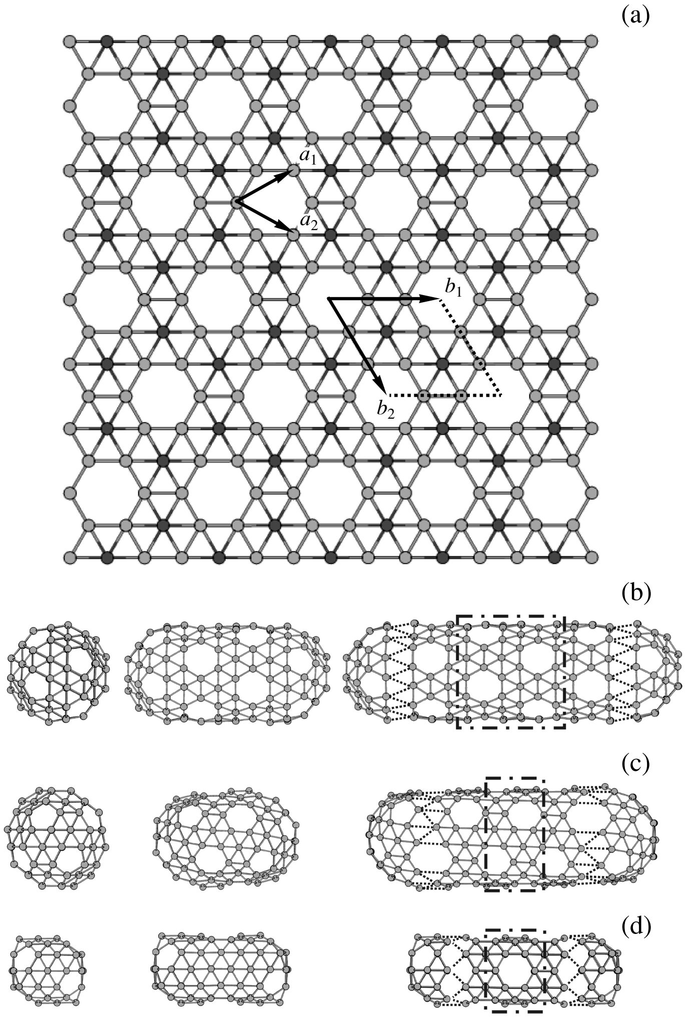

Рис.1. (a) "Облегченный" гексагональный слой бора из 8 атомов в элементарной ячейке с одним "пустым" центром, состоящей из 3 элементарных ячеек структуры слоя MB_2, заполненной по центрам В-гексагонов [9]). Темным цветом обозначены центровые атомы. Структуры (b) кресельных и (c) зигзагных борных фуллеренов, барреленов на основе B_{80}, которым соответствуют нанотрубы $\{5, 0\}$ и $\{3, 3\}$; (d) структура зигзагных борных фуллеренов, барреленов на основе B_{50}, которым соответствует нанотруба $\{2, 2\}$. Штрих-пунктирной рамкой обозначены элементарные ячейки соответствующих нанотруб

Фуллерен B_{80}. Расстояния между соседними атомами в каркасе B_{60} равны $d_{B-B} = 1.68$ Å и $d_{B-B} = 1.73$ Å, а между атомами каркаса и атомами, находящимися в центрах гексагонов, – $d_{B-B} = 1.70$ Å, что полностью согласуется с результатами предыдущей работы [1]. Диаметр фуллерена равен $D = 8.28$ Å.

Электронные, геометрические и энергетические характеристики исследованных структур

Структура	Энергия $(E - E_{DR})$, Å	Ширина запрещенной зоны, эВ	Минимальная длина связи, Å	Максимальная длина связи, Å	Диаметр, (D), Å
50	0.07	0.60	1.63	1.87	5.94
80	−0.08	1.01	1.68	1.73	8.28
120	−0.12	0.57	1.68	1.73	8.11
160	−0.14	0.14	1.67	1.74	8.04
200	−0.15	0.76	1.67	1.74	7.93
240	−0.16	0.70	1.67	1.74	8.00
Нанотруба {5, 0}-I	−0.20	0.60	1.64	1.76	8.24
Нанотруба {5, 0}-II	−0.19	0.00	1.67	1.75	8.11

Баррелены. Рассмотрим структуры с цилиндрическими фрагментами из нанотрубы типа "кресло", которая имеет обозначение {5, 0} [11], с шапками из половинок B_{80}. Количество атомов в рассматриваемом ряду кластеров начинается с 80 (фуллерен), затем равно 120, 160, 200 и 240. Их продолговатые структуры являются более сжатыми в "поясе" – средние диаметры цилиндров равны 8.11, 8.04, 7.93 и 8.00Å, соответственно. С увеличением длины барреленов они становятся более стабильными: энергия "кресельных" барреленов ниже, чем энергия первоначального фуллерена B_{80}, что связано с квантовым размерным эффектом. Энергия барреленов, содержащих n атомов, снижается по закону $a/n + b$ ($a = 10.2$, $b = -0.2$ эВ) и в пределе переходит в значение энергии для соответствующих им нанотруб – энергия тубулена B_{240} уже близка к энергии нанотрубы {5, 0} – рис.2a и таблица.

Интересна электронная структура нанотруб и барреленов, зависящая от расположения центровых атомов по отношению к поверхности цилиндра гексагонального каркаса. Рассмотрим ее на примере нанотрубы {5, 0}, соответствующей фуллерену B_{80}. Обнаружено два ее изомера, имеющие близкую энергию: полупроводниковая нанотруба (I), где расположение центровых атомов внутри и вне поверхности цилиндра чередуется в шахматном порядке (соответствующие сдвиги по радиусу равны −0.4 и 0.2 Å) и металлическая (II), где атомы располагаются внутри каркасного цилиндра. В качестве примера, на рис.3 приведена структура баррелена B_{240} с чередующимися атомами внутри и вне поверхности. Разница между энергиями изомеров нанотрубы {5, 0} составляет 0.01 эВ (изомер I немного более выгоден, чем изомер II). Важно отметить, что на этот факт в работе [11] не было обращено внимания.

В связи с влиянием замыкающих фуллереновых полусфер разделение по геометрической структуре

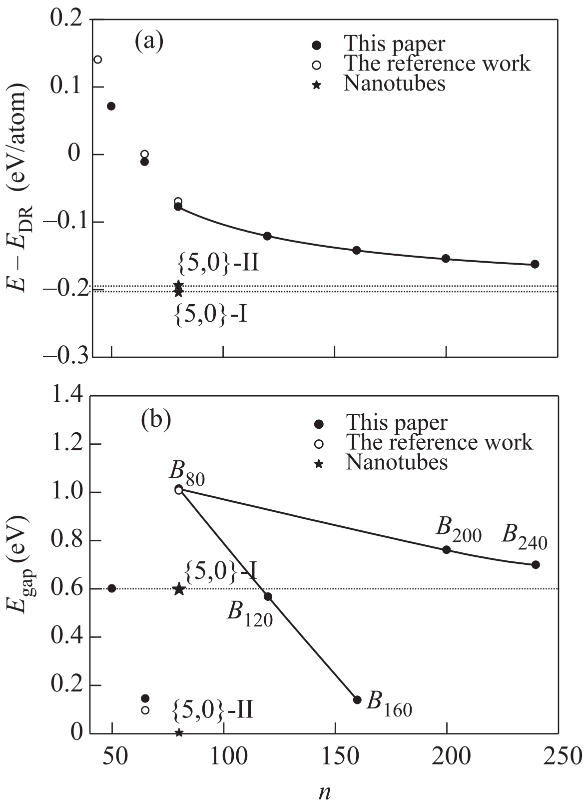

Рис.2. (a) Зависимость энергии борных структур от количества атомов и (b) величины запрещенной зоны исследованных борных кластеров. Белыми кружками обозначены результаты работы [1]; звездочками и пунктирной линией обозначены результаты расчета бесконечных борных структур – тубуленов (нанотруб) (см. обозначения в тексте). За нуль принята энергия ленты из бора E_{DR} (кольцо бесконечного радиуса)

"полупроводниковых" и "металлических" барреленов не так очевидно. Однако из рис.2b видно, что запрещенная зона части барреленов (B_{200}, B_{240}) стремится к ширине зоны полупроводниковой нанотрубы, а

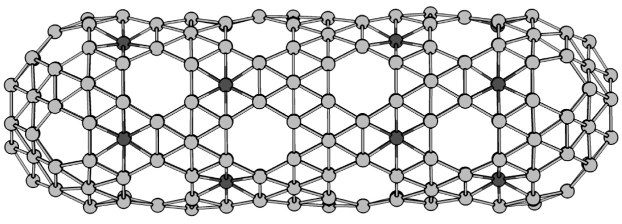

Рис.3. Баррелен B_{240}. Темными цветами обозначены атомы внутри поверхности каркасного цилиндра баррелена

барреленов B_{120} и B_{160} – к нулевой щели металлической нанотрубы. Эволюция электронной структуры фуллерен-баррелен-нанотруба для структур типа I и II представлена на рис.4. На рисунке слева по-

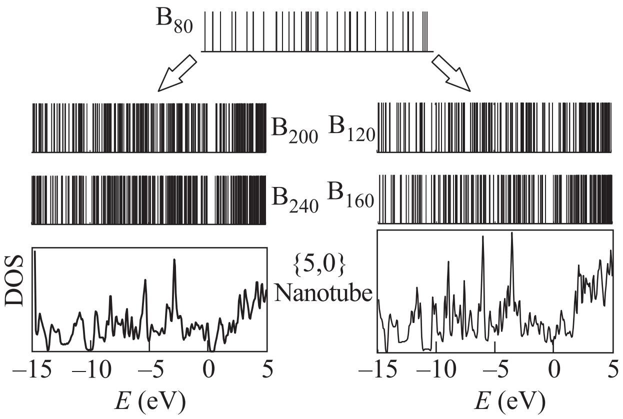

Рис.4. Эволюция электронной структуры фуллерен (B_{80})-баррелен-нанотруба $\{5,0\}$. За нуль взято значение энергии наивысшей занятой орбитали структур

казан энергетический спектр "полупроводникового" ряда B_{80}–B_{200}, B_{240} – нанотруба $\{5,0\}$-I, а справа – спектр "металлического" ряда B_{80}–B_{120}, B_{160} – нанотруба $\{5,0\}$-II.

Отметим, что геометрия атомов на "шапках"-полусферах B_{80} отличается сдвигом центральных атомов внутрь по радиусу – рис.3, что говорит о возможности существования близлежащих по энергии структурных изомеров самого фуллерена B_{80}, барреленов и тубуленов различных размеров.

В таблице приведены значения вычисленных параметров рассмотренных структур.

Таким образом, можно предположить, что при синтезе таких борных нанотруб в условиях высоких температур будут образовываться металлические, которые должны переходить при низких температурах в полупроводниковые нанотрубы – аналог известного перехода Мотта в кристаллах.

Фуллерен B_{50}. Нами обнаружен также новый стабильный фуллерен B_{50} малого диаметра, из-за чего его структура более напряжена, чем у фуллерена B_{80}. Разброс в ее длинах связей более велик: минимальная и максимальная длины связи между соседними атомами бора равны соответственно 1.63 и 1.87 Å. Структура такого фуллерена имеет точечную группу симметрии D_{3d}. Энергия данной структуры укладывается в постепенно снижающийся ряд энергий фуллеренов B_{48}, B_{50}, B_{65}, B_{80}. Другая рассмотренная модификация структуры B_{50} симметрии D_{3h} является менее устойчивой.

На основе B_{50} также может быть построен ряд фуллерен-баррелен-нанотруба $\{2,2\}$ (рис.1d). Такие структуры из подобной "облегченной" решетки атомов бора также будут стабильны, но их кривая зависимости энергии от количества атомов в кластере будет лежать выше, чем кривая рассмотренных структур на основе B_{80}. Поэтому они будут рассмотрены позднее.

Структуры, шапками которых являются половинки фуллеренов большего диаметра, могут быть построены аналогичным образом. Как синтезировать такие структуры? Скорее всего, их можно будет приготовить, воспользовавшись углеродными нанотрубами (УНТ). УНТ может служить как нанореактор при "закачке" пара из атомов бора во внутрь и последующего быстрого охлаждения подобно выращиванию УНТ малого диаметра внутри трубы большего диаметра, так и поверхностью, на которую осаждают тот же пар, как это делают при получении BN нанотруб на УНТ [20].

Отметим, что подобные устойчивые структуры можно организовать из атомов другого состава, например MB_3, решетка которых аналогична показанной на рис.1a, но со вставленными в центрах гексагонов атомами металла (M = Be, Mg, Zr и др.). Их структура и свойства будут рассмотрены нами в следующем сообщении.

Авторы выражают благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН за предоставление возможности использования кластерного компьютера, на котором были произведены квантовохимические расчеты, И.В. Станкевичу, П.В. Аврамову и Й. Брюнингу за полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований # 08-02-01096.

1. N. G. Szwacki, A. Sadrzadeh, and B. I. Yakobson, Phys. Rev. Lett. **98**, 166804 (2007).
2. A. Quandt and I. Boustani, Chem. Phys. Chem. **6**, 2001 (2005).

3. T. T. Xu, J.-G. Zheng, N. Wu et al., Nano Lett. **4**, 963 (2004).
4. B. Kiran, S. Bulusu, H.-J. Zhai et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **102**, 961 (2005).
5. D. Ciuparu, R. F. Klie, Y. Zhu, and L. Pfefferle, J. Phys. Chem. B **108**, 3967 (2004).
6. H. Tang and S. Ismail-Beigi, Phys. Rev. Lett. **99**, 115501 (2007).
7. V. V. Ivanovskaya, A. N. Enjashina, A. A. Sofronova et al., J. Molecular Structure (Theochem) **625**, 9 (2003).
8. А. Л. Ивановский, ФТТ **45**, 1742 (2003).
9. Л. А. Чернозатонский, Письма в ЖЭТФ **74**, 369 (2001).
10. V. M. K. Bagci, O. Gülseren, T. Yildirim et al., Phys. Rev. B **66**, 045409 (2002).
11. X. Yang, Y. Ding, and J. Ni, Phys. Rev. B **77**, 041402 (2008).
12. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
13. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
14. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **49**, 14251 (1994).
15. G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
16. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996); ibid **78**, 1396(E) (1997).
17. R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, ICP, 1998.
18. Е. Г. Гальперн, И. В. Станкевич, Л. А. Чернозатонский, А. Л. Чистяков, Письма в ЖЭТФ **55**, 483 (1992); L. A. Chernozatonskii, Phys. Lett. A **166**, 55 (1992).
19. З. Я. Косаковская, Л. А. Чернозатонский, Е. А. Федоров, Письма в ЖЭТФ **56**, 26 (1992).
20. R. Ma, D. Golberg, Y. Bando, and T. Sasaki, Phil. Trans. R. Soc. A **362**, 2161 (2004).