

На правах рукописи

**БЕЛЛАВИН Валерий Валерьевич**

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ  
ДЕФЕКТОВ НА ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КАРКАСНОГО  
УГЛЕРОДА**

02.06.04 – физическая химия  
01 04 07 - физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Новосибирск 2005

Работа выполнена  
в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук

**Научные руководители**  
Доктор физико-математических наук А.В. Окотруб  
Кандидат химических наук Л.Г. Булушева

**Официальные оппоненты**  
Доктор физико-математических наук, профессор О.В. Кибис  
Кандидат химических наук И.Л. Зильберберг

**Ведущая организация**  
Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения РАН

Защита состоится «26» октября 2005 г. в 10.00  
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01  
в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института не-  
органической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Автореферат разослан «23» сентября 2005 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук



Л.М. Буянова

2006-4  
16759

2185541

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Каркасные углеродные наночастицы обладают возможностью значительной модификации свойств в результате структурной перестройки каркасов и способов связей между ними с образованием сложных (полимерных) систем. Синтезируемые углеродные материалы могут значительно различаться строением, морфологией, концентрацией и типом дефектов. Для практического применения новых материалов необходимо понимать, как присутствующие в материале дефекты изменяют его электронное строение и свойства.

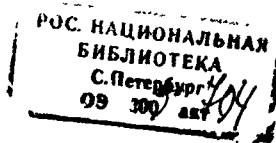
В настоящей работе проводится исследование влияния дефектов на электронное строение полимеризованного фуллерена  $C_{60}$  и углеродных нанотрубок. Выбор типов дефектов для моделирования может базироваться на экспериментальных данных. Метод рентгеновской спектроскопии является одним из наиболее чувствительных методов к присутствию дефектов. Анализ рентгеновских спектров эмиссии и поглощения позволяет получить информацию не только о характере распределения электронной плотности в веществе, но и о характере электронных взаимодействий. Совместное использование данных рентгеновской спектроскопии и квантовой химии позволяет установить взаимосвязь между особенностями структуры вещества и его электронными свойствами.

**Цели и задачи исследования.** Работа направлена на исследование влияния дефектов на электронное строение полимеризованного фуллерена  $C_{60}$  и углеродных нанотрубок. Были поставлены следующие задачи:

1. Поиск особенностей межмолекулярной связи, приводящих к металлической проводимости слоя ромбоэдрического полимера  $C_{60}$ .
2. Выявление условий возникновения радикальных центров в гексагональном полимерном слое, приводящих к локализации спиновой электронной плотности.
3. Исследование закономерностей изменения электронной структуры углеродной нанотрубки при различном распределении вакансий.
4. Изучение влияния текстуры пленки из углеродных нанотрубок, а именно, влияние их взаимной ориентации на угловую зависимость рентгеновских спектров эмиссии и поглощения.

### Научная новизна.

- Предложена структурная модель слоя ромбоэдрического полимера, обладающего металлической электронной структурой
- Показано, что наличие одинарных межмолекулярных связей в гексагональном слое полимеризованного  $C_{60}$  приводит к перераспределению электронной спиновой плотности и возникновению узких



энергетических зон вблизи уровня Ферми, что может являться основой для возникновения ферромагнитных свойств.

- Показано, что при симметричном распределении вакансий по периметру металлической нанотрубки сохраняется металлический характер проводимости системы.

- Разработана модель, позволяющая оценить степень упорядоченности нанотрубок в пленке. Показано, что совместное использование рентгеновской спектроскопии и электронной микроскопии позволяет получить информацию о характере упорядочения графеновых слоев в нанотрубке.

**Практическая значимость.** Полученные результаты являются важными как для дальнейшего развития представлений о строении каркасных углеродных материалов, так и для их практического использования. Предложен подход для определения текстуры пленки из ориентированных углеродных нанотрубок по данным рентгеновской спектроскопии и квантовой химии.

**На защиту выносятся:**

1. Параметризация метода сильной связи по рентгеновским эмиссионным спектрам, позволяющая воспроизвести особенности распределения электронной плотности в валентной полосе фуллерена, графита, углеродных нанотрубок, а также тенденцию изменения ширины запрещенной зоны в полимерах  $C_{60}$ .

2. Модели слоев ромбоэдрического полимера  $C_{60}$  с различным характером межмолекулярного связывания.

3. Результаты исследования влияния распределения вакансий на зонную электронную структуру металлической и полупроводниковой углеродной нанотрубки.

4. Результаты моделирования угловой зависимости рентгеновских спектров пленок ориентированных углеродных нанотрубок по данным квантово-химических расчетов.

**Апробация работы.** Основные результаты исследований по теме диссертации были представлены на V международном семинаре «Фуллерены и атомные кластеры» (2 – 6 июля, 2001 г., Санкт-Петербург, Россия); на V конференции по Квантовой и Вычислительной Химии им. В.А. Фока (13 – 18 мая, 2002 г., Новгород Великий, Россия); на X семинаре Азиатско-Тихоокеанской Академии Материаловедения (2 – 6 июня, 2003 г., Новосибирск, Россия); на IX Международном Семинаре «Соединения Внедрения» (ISIC-9), посвященном памяти профессора Ю.А. Дядина (23 – 27 июня, 2003 г., Новосибирск, Россия); на Международной Школе - Семинаре «Нанотрубки и Наноструктуры»

(15 – 19 сентября, 2003 г., Фраскати, Италия); на конференции Samsung Young Scientist Day (26 – 27 апреля, 2004 г., Новосибирск, Россия); на II Всероссийской конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (14 – 17 мая, 2004 г., Новосибирск, Россия), на II конференции Азиатского Консорциума по Вычислительному Материаловедению (14 – 16 июля, 2004 г., Новосибирск, Россия), на XIX Международном Семинаре по Электронным Свойствам Новых Материалов (Кирчберг, Австрия, 2005), на III конференции Азиатского Консорциума по Вычислительному Материаловедению (8 – 11 сентября, 2005 г., Пекин, Китай).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 7 статей и 11 тезисов докладов.

**Личный вклад соискателя.** Все представленные в работе расчеты выполнены лично В.В. Белавиным. Соискатель участвовал в выборе объектов для исследования, постановке задач, разработке подходов, построении моделей каркасного углерода и интерпретации результатов.

**Структура и объем диссертации.** Общий объем работы составляет 130 страниц, включая 32 иллюстрации и 2 таблицы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), методической части (гл. 2), основных результатов исследования и их обсуждения (главы 3-5), заключения, выводов и списка цитируемой литературы (205 наименований).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен обзор основных результатов, достигнутых в области исследования новых углеродных материалов - углеродных нанотрубок и полимеризованного фуллерена  $C_{60}$ . Кратко описаны методы получения и характеристики этих материалов. Основное внимание уделено проблемам квантово-химического моделирования их электронной структуры.

В теоретических работах ясно просматривается тенденция постепенного перехода от моделирования электронной структуры идеальных наночастиц к моделированию свойств материалов на их основе. Поскольку получаемые при синтезе материалы практически всегда содержат разного рода несовершенства, необходимо представлять, каким образом наличие дефектов модифицирует электронную структуру и свойства материала.

Вопрос о дефектности полимеризованного фуллерена  $C_{60}$  ранее практически не исследовался. Открытие магнетизма полимеризованного фуллерена  $C_{60}$  стимулировало работы по моделированию дефектов

в  $C_{60}$ . Однако и ранее существовали экспериментальные результаты, находящиеся в противоречии с существующими теоретическими моделями. Так, в слое ромбоэдрического полимера была обнаружена металлическая проводимость, хотя существующие квантово-химические расчеты указывают на полупроводниковый характер полимера. Таким образом, для полимеризованного  $C_{60}$  необходимо решить как минимум две задачи: первая – предложить и обосновать модель, которая привела бы к металлической проводимости слоя ромбоэдрического полимерного слоя, вторая – предложить модель происхождения магнетизма в  $C_{60}$ .

Вопрос о дефектности углеродных нанотрубок исследовался и ранее. Исследования проводились на примере влияния гептагон – пентагоновой пары на электронное строение нанотрубки. Совместное использование данных рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантовой химии позволило установить преобладающий тип дефектов в нанотрубках, получаемых каталитическим методом и прошедших химическую очистку. Было показано, что наиболее вероятным типом дефектов в нанотрубках такого типа являются вакансии. В работе проведено детальное исследование влияния вакансий на электронную структуру нанотрубок. В конце главы формулируются основные задачи и цели диссертации, а также приводится их обоснование.

Во второй главе приводится краткое описание основных используемых квантово-химических подходов, методов рентгеновской эмиссионной и адсорбционной спектроскопии, а также схем интерпретации рентгеновских спектров на основе квантово-химических расчетов. Используемые в настоящей работе рентгеновские эмиссионные спектры были получены на лабораторном спектрометре Стеарат сотрудниками лаборатории Эпитаксиальных слоев Окотрубом А.В. и Гусельниковым А.В. В главе приведена методика подбора параметров эмпирического метода сильной связи по рентгеновским эмиссионным спектрам.

Сопоставление теоретического спектра  $C_{60}$ , построенного по результатам расчета методом сильной связи с набором одноэлектронных параметров, подобранных под воспроизведение особенностей зонной структуры графита, с экспериментальным  $K_{\alpha}$  спектром выявило неадекватность описания валентной полосы  $C_{60}$ . Наибольшее расхождение наблюдалось в коротковолновой области (максимумы  $A$  и  $B$  на рис. 1).

Верхние занятые орбитали фуллерена  $C_{60}$  являются орбиталями  $p$ - типа, а значит, представляют собой линейные комбинации  $2p$  АО углерода. Энергетическое положение этих орбиталей определяется эффективностью взаимодействия  $2p$  электронов (параметры  $V_{pp\sigma}$ ,  $V_{pp\pi}$ ), а также разницей потенциалов ионизации  $2s$  и  $2p$  электронов (параметры  $E_s$ ,  $E_p$ ). Для улучшения соответствия между экспериментальным и теоретическим спектром была проведена новая параметризация метода сильной связи. Теоретические спектры строились суммированием квадратов коэффициентов при  $2p$  атомных орбиталях (АО) углерода с последующим наложением гауссовой кривой с полушириной  $0.5$  эВ. Вертикальные линии на рис. 1 представляют собой вклады  $2p$  АО в соответствующие молекулярные орбитали (МО) фуллерена. Наилучшее согласие было достигнуто при следующем наборе параметров:  $E_s = -3.65$  эВ;  $E_p = -3.65$  эВ;  $V_{ss\sigma} = -3.63$  эВ;  $V_{sp\sigma} = -4.50$  эВ;  $V_{pp\sigma} = 5.38$  эВ;  $V_{pp\pi} = -3.04$  эВ. Полученные параметры использовались в дальнейшем при расчете электронной структуры полимеризованного фуллерена.

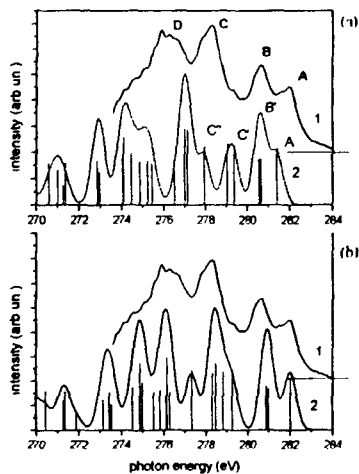


Рис. 1 Экспериментальный (1) и теоретические (2) спектры фуллерена  $C_{60}$ , рассчитанные со старым (а) и новым набором одноэлектронных параметров (б)

В третьей главе представлены результаты исследования влияния характера межмолекулярного связывания молекул  $C_{60}$  на электронную структуру слоя ромбоэдрического полимера. Исследована возможность возникновения металлического состояния слоя, а также возможность возникновения локализованных магнитных моментов.

Ромбоэдрическая фаза полимеризованного  $C_{60}$  представляет собой двумерный полимер, в котором 12 атомов, расположенных по экватору  $C_{60}$ , включаются в связи с шестью соседними молекулами. Симметрия молекулы допускает образование 6 межмолекулярных связей в слое гексагональной симметрии. Каждая межмолекулярная связь образуется двумя парами атомов соседних молекул. Были рассмотрены три гексагональных слоя с различными типами связей между  $C_{60}$  (рис. 2). В структурах I (рис. 2а) и II (рис. 2б) на элементарную ячейку прихо-

дится одна молекула фуллера. В первом полимерном слое межмолекулярная связь осуществляется по типу [2+2] циклоприсоединения по 66- связям ближайших молекул. Связь между молекулами во втором слое осуществляется через частичный разрыв 56- связей ближайших молекул. В структуре III (рис. 2с) реализована конфигурация 66/56, в которой четырехчленные кольца формируются из 56 – связей цен-

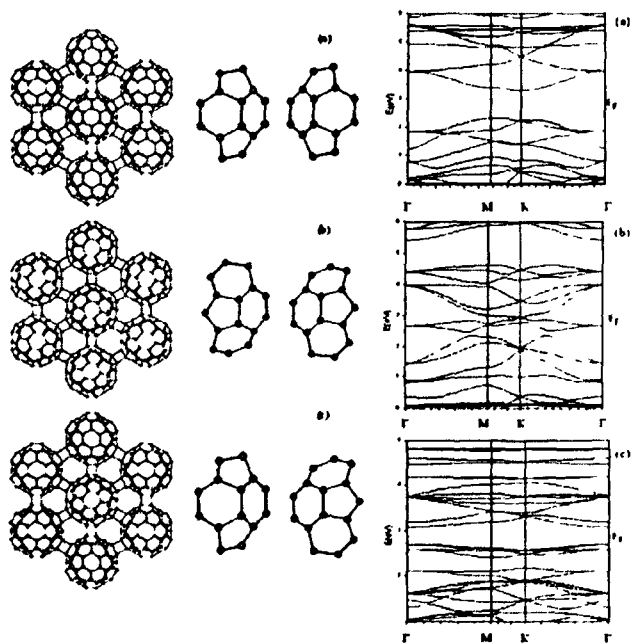


Рис. 2. Устройство гексагональных слоев со смешанным типом межмолекулярных связей и их зонная электронная структура: межмолекулярная связь осуществляется по типу 66/66 (а); связь по типу 56/66 (б), смешанный тип связи (с) Элементарная ячейка выделена темным цветом В центре рисунка представлены фрагменты соседних молекул, выделенные атомы участвуют в образовании межмолекулярной связи

тральной молекулы и 66 - связей окружающих ее соседей. Геометрия кластеров из семи молекул C<sub>60</sub>, представляющих три структуры (рис. 2), была оптимизирована методом молекулярной механики MM<sup>+</sup>. Длины межмолекулярных связей составили: 1.582 Å для I структуры, 1.594 Å для II структуры и 1.608 Å для III структуры.



Результаты расчета электронной зонной структуры показали, что наличие в слое молекул, ориентированных связью 56 к ближайшим соседям приводит к заметному уменьшению ширины запрещенной зоны (рис. 2). Слой, построенный из молекул, связанных по типу 56/56, обладает металлической электронной структурой.

Одним из наиболее интересных результатов, полученных при исследовании свойств полимеризованного фуллерена, явилось открытие ферромагнитных свойств ромбоэдрического полимера  $C_{60}$ . Образцы, синтезированные при температурах и давлениях близких к условиям деградации каркаса молекулы  $C_{60}$ , характеризуются наличием гистерезиса на кривой зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля. Основываясь на экспериментальных данных, была предложена альтернативная модель возникновения радикальных центров в полимерном слое при частичном разрыве межмолекулярных связей.

На рис. 3 представлены структуры, состоящие из ковалентно связанных молекул фуллерена  $C_{60}$ . Одинарные связи между каркасами были реализованы при разрыве одной из сторон четырехчленного кольца между молекулами. В исходных структурах атомы  $A'$ ,  $B'$  и  $C'$ ,  $D'$ , прежде участвующие в образовании межмолекулярной связи, находились на расстоянии 2.4 Å. Такое расстояние обеспечивает отсутствие ковалентной связи между этими парами атомов. Создание одной одинарной связи в структуре I приводит

к возникновению двух неспаренных электронов. Антипараллельная или параллельная ориентация спинов этих электронов приводит к синглетному или триплетному состоянию системы. Структуры II и III, обладающие двумя одинарными связями, могут находиться в синглетном, триплетном и квинтетном состояниях. Геометрия рассмотренных молекулярных кла-

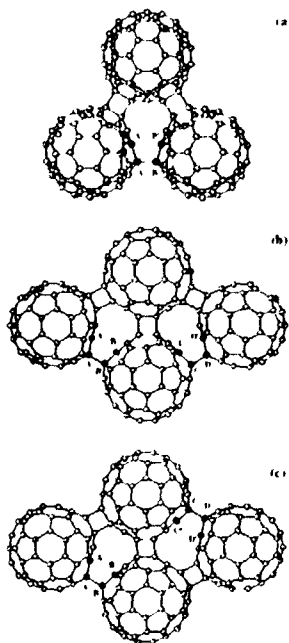


Рис. 3 Модельные структуры полимеров  $C_{60}$  межмолекулярные связи в которых осуществляются как двумя парами атомов, так и через одну пару

стеров была оптимизирована полуэмпирическим методом AM1, включенным в пакет GAMESS, в приближении неограниченного Хартри – Фока. Оптимизированная геометрия кластеров использовалась при построении гексагональных слоев полимеризованного C<sub>60</sub>. Расчет зонной электронной структуры полимерных слоев выполнен на основе эмпирического метода сильной связи.

Результаты AM1 расчета полной энергии и величин  $\langle S^2 \rangle$  для структур, представленных на рис. 3, приведены в таблице.

**Результаты AM1 расчета структур, представленных на рис. 3, в различных мультиплетных состояниях. Приведены расчетные значения  $\langle S^2 \rangle$  и полной энергии.**

| Структура | S | $\langle S^2 \rangle$ | E (ат. ед.)  |
|-----------|---|-----------------------|--------------|
| a         | 1 | 18.344                | -843.741665  |
| b         | 1 | 25.770                | -1125.019831 |
| b         | 2 | 28.543                | -1125.020286 |
| c         | 1 | 25.314                | -1125.006726 |
| c         | 2 | 28.197                | -1124.979855 |

Неограниченный метод Хартри-Фока (НХФ) имеет один серьезный недостаток: волновая функция НХФ не соответствует чистому спиновому состоянию, т.е. содержит примеси состояний более высоких мультиплетностей. Степень чистоты спинового состояния можно оценить, сравнивая расчетную величину  $\langle S^2 \rangle$  с номинальной, равной  $S(S+1)$ . Из приведенных значений видно, что использование приближения неограниченного Хартри-Фока приводит к сильно завышенным значениям  $\langle S^2 \rangle$ . Таким образом, полученные при расчете значения полной энергии не могут быть использованы для оценки относительной энергетической стабильности структур. Более точная оценка может быть получена на основе альтернативных способов учета корреляционных эффектов: метода конфигурационного взаимодействия (КВ) в рамках ограниченного Хартри – Фока или приближения функционала электронной плотности.

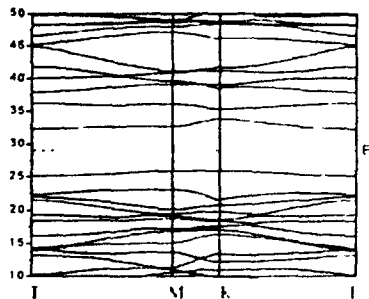


Рис 4 Зонная электронная структура гексагонального слоя с элементарной ячейкой, представленной на рисунке 3(а)

Методом сильной связи был проведен расчет зонной электронной структуры гексагональных слоев со смешанным типом межмолекулярных связей. Рассмотренные модели полимерных слоев могут быть представлены как результат трансляций элементарных ячеек (рис. 3) по базисным векторам гексагональной решетки. Результат расчета зонной структуры для гексагонального слоя, фрагмент которого представлен на рис. 3а, приведен на рис. 4. В отличие от слоя со стандартным типом межмолекулярной связи, введение молекул, связанных через одинарные связи, приводит к возникновению узкой энергетической зоны вблизи уровня Ферми. Наличие подобных зон может являться основой для возникновения ферромагнетизма в полимерном слое.

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния вакансий на электронную зонную структуру углеродных нанотрубок. Исследовано изменение электронной структуры полупроводниковых и металлических нанотрубок при введении вакансий, периодически или случайным образом распределенных в стенках трубки. Исследование электронной структуры проведено на основе эмпирического метода сильной связи, параметризованного под воспроизведение особенностей рентгеновского эмиссионного спектра графита.

Построение  $\pi$ -полосы спектра осуществлялось суммированием квадратов коэффициентов при  $p_z$ -АО углерода, а  $\sigma$ -полоса - суммированием квадратов коэффициентов при  $p_x$ - и  $p_y$ -АО. Результирующий спектр был получен наложением гауссиана с полушириной на полувысоте равной 0.5 эВ. Разделение спектра на  $\pi$ - и  $\sigma$ -компоненты сильно облегчило задачу параметризации. За ширину  $\pi$ -полосы отвечает один двухцентровый межатомный параметр  $V_{pp\pi}$  за ширину  $\sigma$ -полосы отвечают два параметра:  $V_{pp\pi}$  и  $V_{sp\sigma}$ . Энергетическое расстояние между максимумами

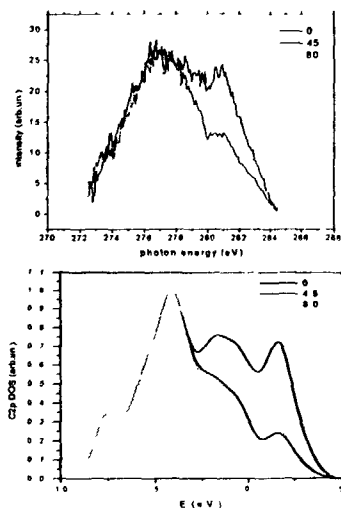


Рис. 5 СКА эмиссионные спектры графита, измеренные при трех углах выхода излучения от нормали к плоскости графита (а), результат моделирования угловой зависимости рентгеновской эмиссии для тех же углов (б)

$\pi$ - и  $\sigma$ - компонент определяется разницей энергий ионизации атомных  $p$ - и  $s$ - уровней ( $E_p - E_s$ ). Таким образом, осуществляя итерационный подбор параметров под каждую из компонент спектра, а также под воспроизведение их взаимного энергетического положения, можно получить оптимальное соответствие теоретического и экспериментального спектров. На рис. 5 представлены экспериментальные и теоретические спектры графита, рассчитанные с использованием найденных параметров при  $\theta = 10^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ . Новый набор одноэлектронных параметров хорошо воспроизводит ширину  $\pi$ - и  $\sigma$ - компонент и их взаимное энергетическое положение. Параметры:  $E_s = -2.99$  эВ;  $E_p = -3.71$  эВ;  $V_{ss} = -4.00$  эВ;  $V_{sp\sigma} = 3.70$  эВ;  $V_{pp\sigma} = 4.50$  эВ;  $V_{pp\pi} = -2.05$  эВ использовались далее при расчете электронной структуры углеродных нанотрубок.

Возможных конфигураций расположения дефектов чрезвычайно много, поэтому мы ограничились рассмотрением нескольких типов: одно-, двух- и шестицентровые вакансии. Было показано, что при релаксации происходит трансформация одно- и двух- центровых вакансий в пяти- и семичленные кольца, т.е. в топологический дефект. В дальнейшем рассматривались шестицентровые вакансии.

Проведен расчет электронной структуры ряда моделей с симметрично распределенными вакансиями. В качестве исходных структур были выбраны нанотрубка (12,12), имеющая металлический характер проводимости, и полупроводниковая нанотрубка (20,0). Диаметры нанотрубок имеют близкие значения. На рис. 6 представлены две рассмотренные структуры нанотрубки (20,0) с симметрично распределенными вакансиями. В структуре I на элементарную ячейку, содержащую 136 атомов, приходится 24 двух-координированных атомов углерода, в структуре II число двух-координированных атомов удваивается. Ячейка во второй структуре содержит

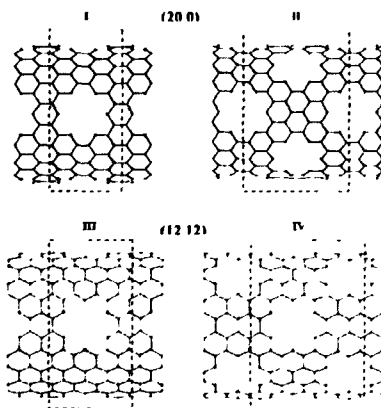


Рис 6 Модельные структуры нанотрубок (20,0) и (12,12) с симметрично распределенными вакансиями. Элементарная ячейка выделена прямоугольником

192 атома углерода. Доля отсутствующих атомов составляет 15 % и 20 % соответственно.

На рис. 6 так же представлены рассмотренные структуры нанотрубки (12,12). В структуре III доля отсутствующих атомов составляет 12,5 %, во второй 20 %. В элементарной ячейке структуры III содержится 168 атомов углерода, в том числе 40 двух – координированных. Ячейка структуры IV содержит 192 атома, из которых 24 имеют двух ближайших соседей. Результаты расчета показали, что симметричное расположение вакансии по периметру нанотрубки приводит к сохранению металлического характера проводимости нанотрубки (рис. 7). В полупроводниковой трубе наличие симметрично распределенных вакансий приводит к увеличению ширины запрещенной зоны (рис. 7).

Для генерации структур со случайно распределенными вакансиями был разработан специальный алгоритм, выполняющий удаление заданного числа атомов из расширенной элементарной ячейки нанотрубки. Номер удаляемого атома представляет собой округленное до ближайшего целого значения случайное число, равномерно распределенное в интервале  $[0; Na]$ , где  $Na$  – полное число атомов в расширенной элементарной ячейке.

Анализ результатов расчета зонной электронной структуры показал, что локализованные состояния вблизи уровня Ферми формируются  $\sigma$ - электронами оборванных связей атомов углерода, составляющих цепочки двух – координированных атомов и границы протяженных пор. Наличие подобных структурных особенностей может являться основой для возникновения ферромагнитных свойств в дефектных нанотрубках. Для первоначально металлической нанотрубки наличие неупорядоченного дефекта приводит к формированию запрещенной зоны даже при невысокой концентрации отсутствующих атомов. В случае полупроводниковой трубы наблюдается увеличение запрещенной зоны.

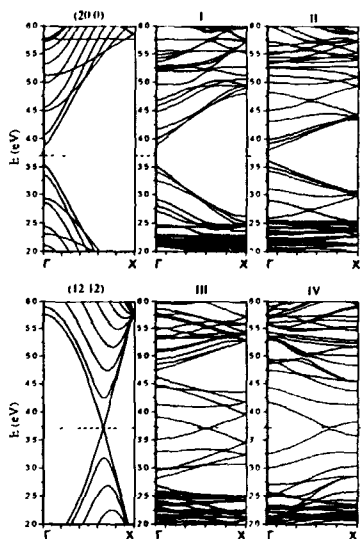


Рис. 7 Зонная структура модельных структур нанотрубок (20,0) и (12,12), представленных на рис 6

В пятой главе проведено исследование угловой зависимости рентгеновских спектров эмиссии и поглощения пленок ориентированных углеродных нанотрубок. Предложена модель, позволяющая оценить степень упорядоченности нанотрубок в пленке.

Угловая зависимость СК $\alpha$  - спектра пленки из ориентированных нанотрубок измерялась согласно оптической схеме, представленной на рис. 8а. Образец был закреплен на вращающейся оси, позволяющей изменять угол между нормалью к поверхности образца и оптической осью спектрометра в диапазоне от 0° до 80°. Расположение медного анода и выходной щели было зафиксировано. Направления падающего

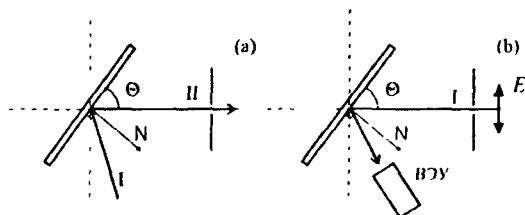


Рис 8 Расположение пленки при измерении рентгеновских спектров эмиссии (а) и поглощения (b)

на образец излучения и флуоресценции, прошедшей через коллиматор, обозначены на рис. 8 римскими цифрами I и II. Ось вращения образца ориентирована вертикально, пучок синхротронного излучения поляризован в горизонтальной плоскости. Спектры поглощения измерены для углов  $\Theta = 0^\circ, 30^\circ, 50^\circ, 80^\circ$  относительно нормали к поверхности пленки (рис. 8).

Моделирование рентгеновских спектров осуществлялось на основе расчета парциальной C2p плотности электронных состояний кристалла нанотрубок (6,6). Расчет электронной структуры кристалла трубок (6,6) выполнен на основе метода обобщенного функционала электронной плотности GGA, с использованием обменно-корреляционного потенциала Perdew-Burke-Ernzerhof 96. При расчете электронной структуры кристалла трубок (6,6) (пространственная группа 175 P6/m) поперечные сечения трубок формировали гексагональную решетку с параметрами:  $a = 11.49 \text{ \AA}$ ;  $b = a$ ;  $c = 2.461 \text{ \AA}$ . Диаметр трубок имел значение  $8.14 \text{ \AA}$ . Оптимизация геометрии при расчете не проводилась. Плотность C2p электронных состояний была построена по двум неэквивалентным атомам элементарной ячейки, лежащим на координатных осях  $x$  и  $y$ , что позволило выделить  $\pi$ - и  $\sigma$ - составляющие. Плотность состояний получена интегрированием с использованием 54 k- точек в неприводимой части зоны Бриллюэна и уширена гауссовой кривой с полушириной  $0.02 \text{ эВ}$ .

Для определения угловой зависимости спектров рентгеновской эмиссии и поглощения пленок использовались две системы координат (рис. 9). Система  $XYZ$  является фиксированной и связана с подложкой, при этом ось  $Z$  задает направление нормали к подложке. Система  $X'Y'Z'$  связана с трубкой, ось  $Z'$  задает направление оси. Вектор  $l$ , определяемый в системе подложки углами  $\varphi$  и  $\theta$ , задает направление оси трубки (рис. 9). Пусть направление выхода рентгеновской эмиссии задается вектором  $E$ , составляющим угол  $\Theta$  с нормалью подложки. Не нарушая общности, можно расположить вектор  $E$  в плоскости  $XZ$ . В каждой точке поверхности трубы введем тройку некопланарных векторов  $(n, \tau, z)$  так, чтобы вектор  $n$  был направлен по нормали к цилиндрической поверхности трубы, вектор  $z$  направлен вдоль образующей, а вектор  $\tau$  определим, как  $\tau = n \times z$ . Интенсивность рентгеновской эмиссии, вызванной переходами из  $\pi$ - состояний трубы, пропорциональна  $\sin^2(\xi)$ , где  $\xi$  – угол, составляемый вектором  $E$  с нормалью  $n$  к поверхности нанотрубки. Для  $\sigma$ - системы угловая зависимость определяется суммой  $\sin^2(\zeta)$  и  $\sin^2(\zeta)$ , где  $\zeta$  и  $\zeta$  – углы между вектором  $E$  и векторами  $\tau$  и  $z$  соответственно.

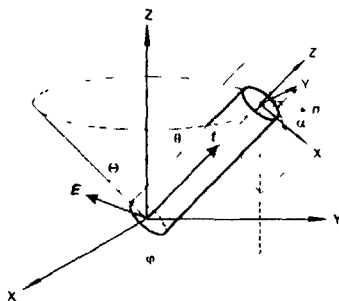


Рис. 9 Лабораторная система координат  $XYZ$  (связанная с подложкой плоскость  $XY$ ) и система координат, связанная с нанотрубкой  $X'Y'Z'$  ( $Z'$  – ось нанотрубки)

Формулы, определяющие угловую зависимость рентгеновских спектров поглощения, получим по аналогичной схеме с небольшими отличиями. Поскольку падающее рентгеновское излучение является плоско поляризованным, пусть вектор  $E$  задает направление электрического вектора падающей волны. Вклад  $\pi$ - системы трубы в спектр поглощения определяется квадратом проекции вектора  $E$  на направление нормали  $n$  к поверхности трубы:

$$dI_{\pi}(\alpha, \varphi, \theta, \Theta) = I_{\pi}^0 \cdot (E'(\varphi, \theta, \Theta) \cdot n(\alpha))^2 d\alpha d\varphi.$$

Для  $\sigma$ - системы соответствующий вклад определяется квадратом проекции вектора  $E$  на направление тангенциальной плоскости ( $\tau$ ), заданной векторами  $\tau$  и  $z$ :

$$dI_{\sigma}(\alpha, \varphi, \theta, \Theta) = I_{\sigma}^0 \cdot |E'(\varphi, \theta, \Theta)|^2 \cdot \sin^2(\xi) d\alpha d\varphi.$$

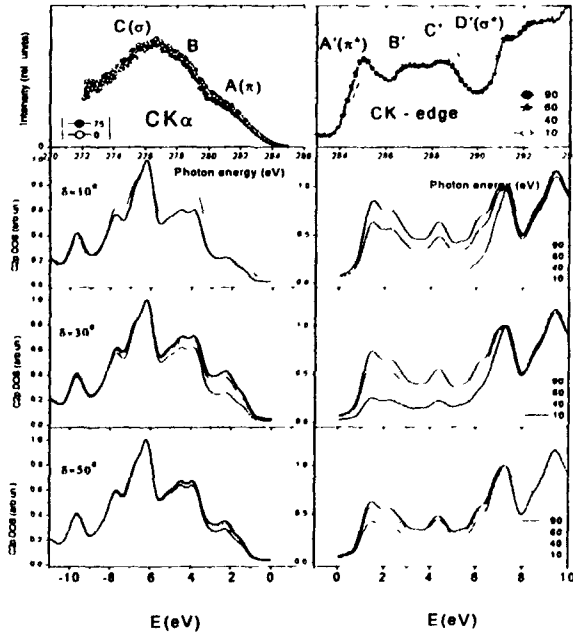


Рис 10. Результат моделирования угловой зависимости рентгеновских спектров эмиссии и поглощения пленки ориентированных углеродных нанотрубок при трех разных гауссовых распределениях нанотрубок в пленке

где  $I_{\pi^*}^0$  - величина пропорциональная матричному элементу перехода  $\pi^* \rightarrow 1s$ , а  $I_{\sigma^*}^0$  - пропорциональна матричному элементу перехода  $\sigma^* \rightarrow 1s$ .

Для моделирования угловой зависимости спектров поглощения предположим, что пленка содержит одинаковые по длине нанотрубки цилиндрической формы, угловое распределение которых в пленке характеризуется нормальным распределением с нулевым средним:

$$\rho(\theta, w) = N \cdot \exp\left(-(\theta/w)^2 \ln(2)\right),$$

где  $N$  - нормирующий множитель, учитывающий постоянство количества трубок в пленке. При заданной полуширине  $w$ , величина  $\rho(\theta, w)$  определяет число трубок в пленке, оси которых расположены на конической поверхности с углом  $2\theta$  при вершине. Тогда угловая зависимость



рентгеновских спектров эмиссии (поглощения) пленки может быть представлена в виде:

$$I(\xi, w) = \int_0^{\pi/2} (I_{\pi}^{cm(ah\nu)}(\theta, \xi) + I_{\sigma}^{cm(ah\nu)}(\theta, \xi)) \cdot \rho(\theta, w) \cdot \sin(\theta) d\theta.$$

Здесь  $\sin(\theta)$  - весовой множитель, возникающий вследствие цилиндрической симметрии задачи. На рис. 10 представлены результаты расчета угловой зависимости спектров рентгеновской эмиссии и поглощения для пленки нанотрубок (6,6) при трех угловых распределениях. Сравнение результатов расчета с экспериментом позволило определить ширину кривой углового распределения трубок в пленке, которая составила  $\sim 57^\circ$ . Ширина углового распределения нанотрубок в пленке, выращенной по аналогичной методике, и определенная из Фурье анализа электронно-микроскопического изображения, составляет  $\sim 45^\circ$ . На угловой зависимости рентгеновского спектра отражается не только текстура самой пленки (угловое распределение нанотрубок, как цилиндрических объектов), но и текстура слоев нанотрубок. Таким образом, полученное угловое распределение следует рассматривать как результат свертки функций углового распределения нанотрубок и углового распределения слоев в нанотрубке.

#### Основные результаты и выводы.

1. Показано, что параметризация метода сильной связи по рентгеновским эмиссионным спектрам позволяет воспроизвести особенности распределения электронной плотности в валентной полосе фуллерена, графита, углеродных нанотрубок, а также тенденцию изменения ширины запрещенной зоны в полимерах  $C_{60}$ .
2. Выявлено, что наличие межмолекулярных связей, образованных через частичный разрыв одинарных связей  $C_{60}$ , приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны гексагонального полимерного слоя. Слой, построенный из связанных по типу 56/65 молекул  $C_{60}$ , обладает металлической электронной структурой.
3. Предложена модель слоя ромбоэдрического полимера  $C_{60}$  с радикальными центрами, сформированными в результате частичного разрыва межмолекулярных связей. Наличие узкой энергетической зоны вблизи уровня Ферми в таком полимере может служить основой для возникновения ферромагнитных свойств полимера.
4. Показано, что наличие вакансий в стенках углеродной нанотрубки приводит к расщеплению вырожденных состояний и возникнове-

нию локализованных состояний, как вблизи края валентной зоны, так и в запрещенной зоне. Состояния в запрещенной зоне могут соответствовать атомам, составляющим края протяженных пор, а также цепочкам из двух-координированных атомов углерода.

5. Построена модель, позволяющая объяснить угловую зависимость рентгеновских спектров поглощения пленки ориентированных нанотрубок. Оценена степень упорядочения труб в пленке, полученной химическим осаждением из газовой фазы.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Belavin V.V., Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Tomanek D., Electronic structure of polymerized fullerene // *Rec. Adv. Chem. Phys. of Fuller. Rel. Mat.* -1999. V.7.P. 602-608.
2. Belavin V.V., Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Tomanek D., Stability, electronic structure and reactivity of the polymerized fullerite forms // *J. Phys. Chem. Solids* -2000. -V.61. -P.1901-1911.
3. Belavin V.V., Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Makarova T.L., Metallic Behavior and Localized States in Hexagonal C<sub>60</sub> Polymer // *AIP Conference Proceedings* -2002. -P.405-408.
4. Belavin V.V., Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Makarova T.L., Davydov V.A., Electronic structure and properties of rhombohedrally polymerized C<sub>60</sub> // *J.Chem.Phys.* -2001.V.115. P.5637-5641.
5. Belavin V.V., Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Makarova T.L., Magnetic ordering in C<sub>60</sub> polymers with partially broken intermolecular bonds // *Phys. Rev. B* -2004. V.70. P. 15402-14407.
6. Белавин В.В., Окоотруб А.В., Булушева Л.Г., Исследование влияния дефектности на электронное строение углеродных нанотрубок по данным рентгеновской спектроскопии и квантовой химии // *ФТТ.* – 2002, Т. 44, В. 4, С. 638- 640.
7. Belavin V.V., Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Modifications to the electronic structure of carbon nanotubes with symmetric and random vacancies // *Inter.J.Quant.Chem.* - 2004. V.96. P.239-245.
8. Okotrub A.V., Bulusheva L. G., Belavin V.V., Kudashov A.G., Gusel'nikov A.V., Anisotropy of the electronic structure of aligned carbon nanotubes // *Structural and electronic properties of molecular nanostructures: XIXth International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials.* - Kirchberg, Tirol, Austria, AIP Conference proceedings, 2005, P.97.

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001

Подписано к печати и в свет 1.09 2005.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура "Times New Roman".

Печать офсетная. Печ. л. 1,4. Уч.-изд. л. 0,9. Тираж 100. Заказ № 132

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.

№ 17584

РНБ Русский фонд

2006-4

16759