



# ФУЛЛЕРЕНЫ, НАНОТРУБКИ И ОДНОМЕРНЫЕ НАНООБЪЕКТЫ

---

**Л.С. Чхартишвили, Т.М. Берберашвили**

Грузинский технический университет  
г. Тбилиси, пр-т Мераба Костава, 77, Грузия, 0175

## ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ СЛОЕВ В МНОГОСТЕННЫХ НАНОТРУБКАХ И МНОГООБОЛОЧЕЧНЫХ ФУЛЛЕРЕНАХ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

---

**Ключевые слова:** упаковка слоев, нанотрубка, фуллерен, бинарные соединения, нитрид бора

*В рамках моделей регулярных нанотрубок и регулярных фуллеренов бинарного соединения (на примере нитрида бора BN) построены интерполяционные формулы радиусов уединенных нанотрубок и фуллеренов, на основе которых предсказана возможная последовательность нанотрубных и фуллеренных слоев в многостенных нанотрубках и многооболочечных фуллеренах. Полученные результаты указывают на наличие корреляции между длинами внутри- и межслоевых связей в слоистых наноструктурах бинарных соединений.*

### Введение

В результате усовершенствований технологии выращивания нанотрубок нитрида бора BN в последнее время удается получать достаточно длинные образцы, которые характеризуются высокой химической чистотой и малым содержанием структурных дефектов (см., например, работы [1, 2]). Данное обстоятельство с учетом особенностей текстурных, механических, термических, электронных, пьезо- и пироэлектрических, оптических, электромеханических и оптоэлектронных свойств в сочетании с химической инертностью и слабой смачиваемостью нанотрубного нитрида бора открывает путь к его практическому применению во многих перспективных областях техники в качестве материала для наномасштабных сенсоров, силовых приводов, полевых транзисторов, электродов тока полевой эмиссии, водородных резервуаров и т. д. Не меньший интерес вызывают и те бинарные соединения (AlN [3], GaN [4], ZnO [5–10], ZnS [11, 12] и др.), которые при переходе из

кристаллического состояния в нанотрубное меняют 4-атомную координацию структуры на 3-атомную, характерную для гексагональных слоев BN.

Многостенные гексагональные нанотрубки нитрида бора представляют собой структуры, составленные из атомных слоев, в которых межслоевые расстояния близки к наблюдаемым в слоистых кристаллах гексагонального h-BN, ромбоэдрического r-BN и турбостратного t-BN нитридов бора, но порядок их упаковки отчасти отличается. Если для уединенной нанотрубки относительную стабильность можно оценить с помощью расчета молярной энергии связывания (см., например, работу [13]), то решение аналогичной задачи для многостенной структуры требует специального учета геометрических факторов.

Основной целью настоящей работы является предсказание на примере нитрида бора последовательности стенок в многостенных гексагональных нанотрубках бинарных соединений по заданным значениям их внутренних или внешних радиусов. Ясно, что проведение соответствующих расчетов требует адекватного выбора геометрической модели гексагональной нанотрубки.

Традиционная модель углеродных нанотрубок [14–16], рассматривающая нанотрубку как результат сворачивания плоского графенового слоя в правильный круговой цилиндр, приводит к широко известной формуле, в которой радиус нанотрубки определяется с помощью длины химических связей и индексов трубки ( $n, m$ ). Эту модель можно использовать и для гексагональных нанотрубок бинарных соединений (для нитрида бора см., например, работы [17, 18]), если не делать различия между атомами двух составляющих химических элементов. Однако традиционная модель игнорирует эффекты искривления поверхности – различия в валентных углах и длинах химических связей, которые возникают при сворачивании в цилиндр плоского листа, покрытого правильными шестиугольниками. По этой причине упомянутая выше формула радиуса оказывается верной лишь в асимптотическом приближении, т. е. для больших

трубок с  $n \gg 1$ . Что же касается ультрамалых нанотрубок, то для них эта формула непригодна даже для оценки величины радиуса.

Недавно предложенная так называемая идеализированная полиэдрическая модель углеродных нанотрубок [19, 20] основывается на такой тесселяции поверхности трубки, которая представляет правильный шестиугольник с атомами углерода в вершинах с помощью одного равностороннего и трех равнобедренных треугольников. Это приводит к идеальной структуре в том смысле, что равноценными оказываются все атомы, составляющие нанотрубку элементарного вещества: все валентные углы и длины всех химических связей равны, и все атомы лежат на одной и той же цилиндрической поверхности. Следующая из этой модели формула определяет величину радиуса нанотрубки лишь численно, поскольку зависит от параметра, который находят как корень трансцендентного уравнения. Распространение идеализированного полиэдрического подхода на нанотрубки бинарного соединения, а именно BN-нанотрубки [21], приводит к такой модели, в которой сохраняется равенство длин всех связей, однако допускаются различия валентных углов и радиусов цилиндров, на поверхности которых должны располагаться разноименные атомы. Сопоставительный анализ всех идеализированных полиэдрических моделей, предложенных для нанотрубных структур с 3-, 4- и 6-атомной координацией, а также возможных путей их модернизации был дан в обзорной статье [22].

Ранее мы построили геометрическую модель нехиральных, т. е. зигзажных и кресловидных, нанотрубок бинарного соединения – нитрида бора [23] (см. еще [13, 24]), которая также представляет нанотрубку как полиэдрически ограниченную фигуру с равными длинами связей. Но наш способ тесселяции поверхностей трубок иной: правильный шестиугольник, в вершинах которого поочередно располагаются атомы бинарного соединения (в данном случае атомы бора и азота), составляющий зигзажную или кресловидную трубку, представлен с помощью двух равнобедренных трапеций или одного пря-

моугольника и двух равнобедренных треугольников соответственно. Таким образом, при образовании нехиральной нанотрубки из плоского гексагонального листа составляющие его правильные шестиугольники изламываются только вдоль тех диагоналей, которые параллельны оси трубки. Такой способ учета цилиндрической симметрии трубки при равенстве длин всех связей, с одной стороны, обеспечивает расположение атомов обоих химических элементов на одной и той же цилиндрической поверхности, а с другой – позволяет получить точное выражение для радиусов зигзажных и кресловидных нанотрубок. Разумеется, эти формулы годятся не только для гексагональных нанотрубок бинарных соединений, но и для углеродных нанотрубок. Ими мы и будем пользоваться ниже при предсказании на примере нитрида бора последовательности стенок в многостенных гексагональных нанотрубках бинарных соединений.

Другой целью данной работы является решение аналогичной задачи для фуллеренов бинарных соединений, а именно предсказание на примере нитрида бора последовательности оболочек в многооболочечных фуллеренах бинарного соединения по заданным значениям их внутренних или внешних радиусов. Проведение этих расчетов также требует подходящей модели фуллерена бинарного соединения. Сразу отметим принципиальную непригодность для этой цели моделей углеродных фуллеренов. Отличие обычных углеродных фуллеренов от фуллеренов бинарного соединения заключается в том, что фуллерен элементарного вещества – углерода ограничен 6- и 5-членными атомными кольцами (модель «футбольного мяча»), тогда как бездефектный фуллерен бинарного соединения может быть ограничен только атомными кольцами с четным числом членов. Проведенные ниже оценки будут основываться на геометрической модели фуллерена бинарного соединения, построенного нами на примере нитрида бора [24, 25].

Следует уточнить, что ниже мы будем говорить о нанотрубках и фуллеренах нитрида бора

BN, имея в виду, что выполненные численные оценки относятся к наносистемам этого вещества, но все приведенные рассуждения и соотношения сохраняют силу для любого другого бинарного соединения, которое образует гексагональные нанотрубки и фуллерены.

### Ассоциации уединенных нанотрубок в многостенные нанотрубки

Согласно модели одностенной регулярной нанотрубки нитрида бора [13, 23, 24]:

1) все атомные узлы лежат на одной и той же круговой цилиндрической поверхности;

2) атомы бора В и атомы азота N поочередно занимают вершины правильных шестиугольников, плоскости которых изломаны вдоль параллельных цилиндрической оси сторон и/или диагоналей;

3) длины всех В–N-связей (вне зависимости от их ориентации относительно оси) равны.

Из перечисленных условий, которые с достаточной точностью удовлетворяются реальными нанотрубками нитрида бора, следует, что регулярными в указанном смысле являются лишь нехиральные нанотрубки – зигзажная  $(n, 0)$  и кресловидная  $(n, n)$ , где индекс  $n$  принимает натуральные значения:  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Анализ состава элементарных ячеек одномерных кристаллов нехиральных нанотрубок обоих видов приводит к химической формуле  $B_{2n}N_{2n}$ . В этих структурах плоскости 6-членных атомных колец оказываются изломанными соответственно вдоль В–N-связей и диагоналей, соединяющих разноименные атомные узлы, или диагоналей, соединяющих одноименные атомные узлы. Получение же хиральной нанотрубки  $(n, m)$ , где дополнительный индекс  $m$  при фиксированной величине  $n$  может принимать значения  $m = 0, 1, 2, \dots, n$ , из плоского гексагонального «листа» нитрида бора путем его сворачивания в цилиндр невозможно без искажений, по крайней мере, валентных углов.

Для радиусов регулярных, т. е. зигзажных и кресловидных, нанотрубок нитрида бора  $r_{(n, 0)}$  и  $r_{(n, n)}$ , нами ранее [23] были получены формулы:

$$\frac{r_{(n,0)}}{d_{(n,0)}} = \frac{\sqrt{3}}{4 \sin \frac{\pi}{2n}}, \quad (1)$$

$$\frac{r_{(n,n)}}{d_{(n,n)}} = \frac{\sqrt{5 + 4 \cos \frac{\pi}{2n}}}{4 \sin \frac{\pi}{2n}}, \quad (2)$$

в которых  $d_{(n,0)}$  и  $d_{(n,n)}$  соответственно являются длинами В–N-связей в зигзажной и кресловидной нанотрубках.

Известно, что радиус хиральной нанотрубки  $r_{(m,n)}$  всегда лежит между радиусами нехиральных нанотрубок с тем же индексом  $n$ :  $r_{(n,0)} \leq r_{(m,n)} \leq r_{(n,n)}$ . При этом величина  $r_{(m,n)}$  монотонно возрастает с увеличением индекса  $m$ . Принимая во внимание данные обстоятельства, по формулам (1) и (2) можно построить интерполяционную формулу, приближенно определяющую радиус хиральной нанотрубки:

$$\frac{r_{(n,m)}}{d_{(n,m)}} \approx \frac{\sqrt{3 + \frac{2m}{n} \left(1 + 2 \cos \frac{\pi}{2n}\right)}}{4 \sin \frac{\pi}{2n}}, \quad (3)$$

где  $d_{(n,m)}$  – длина В–N-связей в хиральной нанотрубке  $(n, m)$ . Этот параметр в рамках предложенного обобщения модели регулярной нанотрубки предполагается независимым от ориентации связи относительно оси цилиндрической трубки, т. е. все хиральные искажения мы относим на счет отклонений углов атомных шестиугольников от равных значений. Можно легко убедиться в том, что подстановками  $m = 0$  и  $m = n$  интерполяционная формула (3) с точностью переходит в формулы (1) и (2), соответствующие зигзажным и кресловидным нанотрубкам.

Выращиваемые на практике нанотрубки BN за редким исключением большие – характеризуются высокими значениями индекса  $n$ . По этой причине целесообразно отдельно представить асимптотики формул (1–3) при  $n \gg 1$ :

$$\frac{r_{(n,0)}}{d_{(n,0)}} \approx \frac{\sqrt{3} n}{2\pi}, \quad (4)$$

$$\frac{r_{(n,n)}}{d_{(n,n)}} \approx \frac{3n}{2\pi}, \quad (5)$$

$$\frac{r_{(n,m)}}{d_{(n,m)}} \approx \frac{\sqrt{3n(n+2m)}}{2\pi}, \quad (6)$$

Поскольку длины В–N-связей в реальных нанотрубках нитрида бора слабо зависят от индексов, то на основании выражений (4) и (5) приходим к заключению, что при больших  $n$  значения радиусов нехиральных нанотрубок обоих видов должны возрасти почти линейно, образуя две арифметические прогрессии.

Асимптотическая форма (6) предложенного выше выражения для радиусов хиральных нанотрубок также приводит к интересным выводам. Во-первых, большие ( $n \ll 1$ ) хиральные нанотрубки  $(n, m)$  с относительно невысокими значениями индекса  $m$  (подразумевается, что  $2m \ll n$ ) должны быть по своим радиусам практически неотличимыми одна от другой и от зигзажной нанотрубки  $(n, 0)$ . Во-вторых, с достаточной точностью должны совпадать радиусы и тех хиральных нанотрубок, для которых совпадают произведения целых чисел  $n(n + 2m)$ , образуемые их индексами. Таким образом, среди возможных нанотрубок BN при  $n \gg 1$  имеется ряд групп отдельных образцов с различными хиральностями, но с почти одинаковыми радиусами. Данный результат анализа геометрии нанотрубок нитрида бора приводит к мысли, что в длинных нанотрубках, тем более в изогнутых и/или разветвленных, вполне возможно чередование нанотрубок с различными хиральностями и приближенно равными радиусами, соединенных с помощью переходных дефектных областей больших либо меньших размеров. Подобная картина характерна для продуктов ряда технологических процессов роста нанотрубок нитрида бора.

Полагая, что длины В–N-связей в любой нанотрубке близки к экспериментальному значению  $1,4457 \text{ \AA}$  [26] длины внутрислойных связей в реальных слоистых кристаллах гексагонального нитрида бора h-BN, по формуле (3) мы рассчитали радиусы всевозможных одностенных нанотрубок BN с индексом  $n$  в интервале от

Таблица 1. Радиусы одностенных нанотрубок нитрида бора, Å

$(n, m)$	$r_{(n,m)}$	$(n, m)$	$r_{(n,m)}$	$(n, m)$	$r_{(n,m)}$	$(n, m)$	$r_{(n,m)}$	$(n, m)$	$r_{(n,m)}$
(1,0)	0,6260	(5,3)	2,9779	(7,5)	4,3625	(11,3)	5,4618	(14,2)	6,3368
(1,1)	0,8082	(6,2)	3,1083	(10,1)	4,3807	(9,6)	5,4908	(11,6)	6,3493
(2,0)	0,8853	(7,1)	3,1840	(11,0)	4,3987	(12,2)	5,5340	(15,1)	6,3743
(2,1)	1,1893	(8,0)	3,2088	(8,4)	4,5234	(8,8)	5,5340	(16,0)	6,3867
(3,0)	1,2520	(5,4)	3,2335	(7,6)	4,6103	(13,1)	5,5769	(10,8)	6,4363
(2,2)	1,4301	(6,3)	3,4011	(9,3)	4,6446	(14,0)	5,5911	(12,5)	6,4854
(3,1)	1,5872	(5,5)	3,4704	(10,2)	4,7293	(10,5)	5,6477	(13,4)	6,5947
(4,0)	1,6358	(7,2)	3,5159	(11,1)	4,7794	(9,7)	5,7452	(11,7)	6,6187
(3,2)	1,8630	(8,1)	3,5830	(12,0)	4,7960	(11,4)	5,7728	(14,3)	6,6785
(4,1)	1,9865	(9,0)	3,6050	(8,5)	4,7961	(12,3)	5,8683	(10,9)	6,6785
(5,0)	2,0258	(6,4)	3,6706	(7,7)	4,8455	(10,6)	5,9222	(15,2)	6,7377
(3,3)	2,1038	(7,3)	3,8190	(9,4)	4,9428	(13,2)	5,9356	(16,1)	6,7729
(4,2)	2,2839	(8,2)	3,9216	(10,3)	5,0540	(14,1)	5,9756	(12,6)	6,7729
(5,1)	2,3859	(6,5)	3,9216	(8,6)	5,0540	(15,0)	5,9889	(17,0)	6,7846
(6,0)	2,4187	(9,1)	3,9818	(11,2)	5,1320	(9,8)	5,9889	(11,8)	6,8776
(4,3)	2,5468	(10,0)	4,0017	(12,1)	5,1782	(11,5)	6,0679	(13,5)	6,9007
(5,2)	2,6981	(7,4)	4,0998	(13,0)	5,1935	(12,4)	6,1846	(10,10)	6,9122
(6,1)	2,7849	(6,6)	4,1575	(9,5)	5,2240	(10,7)	6,1846	(14,14)	7,0035
(4,4)	2,7850	(8,3)	4,2332	(8,7)	5,2995	(9,9)	6,2230	(12,7)	7,0487
(7,0)	2,8133	(9,2)	4,3260	(10,4)	5,3591	(13,3)	6,2738	(15,3)	7,0824

Таблица 2. Структуры многостенных нанотрубок нитрида бора и относительные отклонения межстенных расстояний от межслоевых в слоистом кристалле

(1,0)	≡ 0,76 %	(9,1)	≡ 0,05 %	(14,5)	≡ 0,09 %	(23,4)	≡ 0,44 %	(28,8)	≡ 0,31 %	(31,15)
(1,1)	≡ 0,56 %	(6,6)	≡ 1,52 %	(17,2)	≡ 1,09 %	(22,6)	≡ 0,13 %	(22,18)	≡ 0,12 %	Q
(2,0)	≡ 0,52 %	(8,3)	≡ 0,19 %	(18,1)	≡ 0,14 %	(22,6)	≡ 0,13 %	(22,18)	≡ 0,12 %	(36,9)
(2,1)	≡ 0,11 %	(8,4)	≡ 0,10 %	(17,3)	≡ 0,06 %	(22,7)	≡ 0,09 %	(31,6)	≡ 0,23 %	(31,17)
(3,0)	≡ 0,83 %	(7,6)	≡ 0,84 %	(19,1)	≡ 0,41 %	(23,6)	≡ 0,44 %	(26,13)	≡ 0,45 %	(34,13)
(2,2)	≡ 0,56 %	(11,1)	≡ 0,80 %	(16,5)	≡ 0,19 %	(18,14)	≡ 0,16 %	(30,8)	≡ 0,14 %	(28,23)

1 до 75 включительно. Часть результатов (для 100 самых малых нанотрубок) представлена в табл. 1, где нанотрубки расположены в порядке возрастания радиуса. Таким образом, становится очевидным наличие ряда групп образцов с почти одинаковыми радиусами. Сюда включены и вырожденные образцы (1,0), (1,1) и (2,0), которые на самом деле являются не трубками, а зигзажной атомной цепью и кресловидной и зигзажной лентами соответственно. Эти структуры не могут реализоваться отдельно,

хотя не исключено их существование в качестве внутренних «стенок» в многостенных нанотрубках.

Далее на основе этих значений были построены многостенные, а именно 6-стенные, нанотрубки, в которых в качестве внутренней стенки выступали 6 самых маленьких нанотрубок, а разности радиусов соседних нанотрубок, т. е. межстенные расстояния, чуть превосходили экспериментальное значение 3,3306 Å [26] межслоевых расстояний в слоистом кристалле

h-BN. Структуры этих нанотрубок представлены в табл. 2 наряду с относительными отклонениями предсказываемых расстояний между соседними стенками многостенной нанотрубки нитрида бора от межслоевого расстояния в трехмерных кристаллах этого же вещества. Из-за многовариантности значений радиусов уединенных нанотрубок указанные отклонения в большинстве случаев очень малы. Остающиеся расхождения в многостенных нанотрубках должны компенсироваться сплющиванием соседних нанотрубок во взаимоперпендикулярных направлениях и/или взаимным отклонением их осей. Благодаря упомянутым эффектам определенные части соседних нанотрубок окажутся на равновесном расстоянии, благоприятствующем образованию межслоевой связи.

**Ассоциации уединенных фуллеренов в многооболочечные фуллерены**

Понятие «однооболочечный регулярный фуллерен нитрида бора» было введено в работах [24, 25]. Согласно соответствующей модели:

- 1) все атомные узлы лежат на одной и той же сферической поверхности;
- 2) структура содержит равные количества атомов В и N;
- 3) координационное число любого узла равно 3;
- 4) все атомные кольца являются правильными многоугольниками с четным числом вершин (в отличие от нанотрубок, не только обязательно, но и невозможно, чтобы все они были шестиугольниками), в которых поочередно располагаются атомы В и N. Из подобного определения проистекают химическая формула регулярного фуллерена  $B_{2n(n+1)}N_{2n(n+1)}$ , где  $n = 1, 2, 3, \dots$  – его индекс, и равенство длин всех В–N-связей в нем.

Можно построить схему аналитического вывода зависимости радиуса фуллерена  $r_{(n)}$  от длины связей  $d_{(n)}$  и индекса  $n$ . В частности, когда указанный индекс совпадает с целой степенью 2,  $n = 2^0, 2^1, 2^2, \dots$  (т. е. для фуллеренов  $B_4N_4$ ,  $B_{12}N_{12}$ ,  $B_{24}N_{24}$  и т. д.), соседние «меридианные» атомные плоскости в «северном» и «южном» по-

лушариях сливаются друг с другом в «экваториальной» плоскости, что позволяет получить явное выражения для радиуса фуллерена:

$$\frac{r_{(n)}^2}{d_{(n)}^2} = \frac{1}{\sin^2 \pi / 2n} \left( \frac{3}{4} + \frac{\cos \pi / 2n}{\sqrt{2}} \right) \quad (7)$$

Как и в случае регулярных нанотрубок, асимптотически, при  $n \gg 1$ , радиус регулярного фуллерена оказывается приближенно пропорциональным этому индексу:

$$\frac{r_{(n)}}{d_{(n)}} \approx \frac{\sqrt{3 + 2\sqrt{2}} n}{\pi} \quad (7)$$

Простота формы данного выражения позволяет предположить, что асимптотика, полученная для дискретных значений индекса ( $n = 2^0, 2^1, 2^2, \dots$ ), окажется верной и в общем случае. Следовательно, значения радиусов больших регулярных фуллеренов нитрида бора с достаточной точностью должны образовывать арифметическую прогрессию.

Интерполируя формулу (7) таким образом, чтобы она охватывала все допустимые значения  $n$  (в том числе и малые), мы рассчитали радиусы всевозможных фуллеренов нитрида бора вплоть до индекса  $n = 50$ . При этом, как и в случае нанотрубок, предполагалось, что длина В–N-связей практически не зависит от индекса и приближенно совпадает с длиной внутрислоевых связей  $1,4457 \text{ \AA}$  в слоистых кристаллах этого материала. Результаты представлены в табл. 3, куда включен и вырожденный (1)-фуллерен – образец, который в действительности является не сфероидальным фуллереном, а кубическим каркасом из атомов В и N в вершинах. Понятно, что этот кластер не может реализоваться в уединенном состоянии, хотя не исключено его существование в качестве внутренней «оболочки» в многооболочечном фуллерене.

Затем из них мы построили многооболочечные, а именно 7-оболочечные, фуллерены нитрида бора, в которых внутренней оболочкой выступали 7 самых малых регулярных фуллеренов, а разности радиусов соседних фуллеренов, т. е. межоболочечные расстояния, чуть превосходили экспериментальное значение  $3,3306 \text{ \AA}$  межслоевых расстояний в слои-

Таблица 3. Радиусы однооболочечных фуллеренов нитрида бора, Å

(n)	$r_{(n)}$	(n)	$r_{(n)}$	(n)	$r_{(n)}$	(n)	$r_{(n)}$	(n)	$r_{(n)}$
(1)	1,2520	(11)	12,2320	(21)	23,3364	(31)	34,4442	(41)	45,5530
(2)	2,2859	(12)	13,3421	(22)	24,4471	(32)	35,5551	(42)	46,6639
(3)	3,3749	(13)	14,4522	(23)	25,5578	(33)	36,6659	(43)	47,7748
(4)	4,4752	(14)	15,5625	(24)	26,6686	(34)	37,7768	(44)	48,8857
(5)	5,5798	(15)	16,6729	(25)	27,7793	(35)	38,8877	(45)	49,9966
(6)	6,6866	(16)	17,7834	(26)	28,8901	(36)	39,9985	(46)	51,1075
(7)	7,7946	(17)	18,8939	(27)	30,0009	(37)	41,1094	(47)	52,2184
(8)	8,9034	(18)	20,0045	(28)	31,1117	(38)	42,2203	(48)	53,3294
(9)	10,0126	(19)	21,1151	(29)	32,2225	(39)	43,3312	(49)	54,4403
(10)	11,1222	(20)	22,2257	(30)	33,3334	(40)	44,4421	(50)	55,5512

Таблица 4. Структуры многооболочечных фуллеренов нитрида бора и относительные отклонения межоболочечных расстояний от межслоевых в слоистом кристалле

(1)	≅	(5)	≅	(9)	≅	(13)	≅	(16)	≅	(19)	≅	(22)
	29,94 %		33,09 %		33,30 %		0,02 %		0,03 %		0,04 %	
(2)	≅	(6)	≅	(10)	≅	(14)	≅	(17)	≅	(20)	≅	(23)
	32,13 %		33,18 %		33,32 %		0,02 %		0,04 %		0,05 %	
(3)	≅	(7)	≅	(11)	≅	(15)	≅	(18)	≅	(21)	≅	(24)
	32,70 %		33,23 %		33,34 %		0,03 %		0,04 %		0,05 %	
(4)	≅	(8)	≅	(12)	≅	(15)	≅	(18)	≅	(21)	≅	(24)
	32,96 %		33,27 %		0,01 %		0,03 %		0,04 %		0,05 %	
(5)	≅	(9)	≅	(13)	≅	(16)	≅	(19)	≅	(22)	≅	(25)
	33,09 %		33,30 %		0,01 %		0,03 %		0,04 %		0,05 %	
(6)	≅	(10)	≅	(14)	≅	(17)	≅	(20)	≅	(23)	≅	(26)
	33,18 %		33,32 %		0,02 %		0,04 %		0,05 %		0,05 %	
(7)	≅	(11)	≅	(15)	≅	(18)	≅	(21)	≅	(24)	≅	(27)
	33,23 %		33,34 %		0,03 %		0,04 %		0,05 %		0,05 %	

стных кристаллах BN. Эти малые расхождения могут быть компенсированы сплющиванием фуллеренов во взаимоперпендикулярных направлениях и/или взаимным отклонением их полярных осей. Предсказанные структуры показаны в табл. 4.

Как видно из этой таблицы, при больших  $n$  обнаруживаются определенные тенденции: разность индексов регулярных фуллеренов, образующих соседние оболочки, всегда составляет 3, а относительные отклонения разностей радиусов от ожидаемого межслоевого расстояния чрезвычайно малы. Это объясняется тем, что при  $n \gg 1$  указанные разности составляют  $r_{(n+3)} - r_{(n)} \approx 3\sqrt{3+2\sqrt{2}} d_{(n)} / \pi$ . Отсюда подстановкой вместо  $d_{(n)}$  величины 1,4457 Å получим  $r_{(n+3)} - r_{(n)} \approx 3,3329$  Å, что очень мало отличается от 3,3306 Å. Подобное совпадение, на первый

взгляд неожиданное, кажется неслучайным. Может быть, в выведенной нами формуле радиуса регулярного фуллерена нитрида бора проявляется некоторое общее соотношение между внутри- и межслоевыми параметрами  $a$  и  $c$ , характерное для всех слоистых структур нитрида бора:  $c/a = 2\sqrt{3(3+2\sqrt{2})} / \pi \approx 2,6621$ . Для сравнения укажем, что экспериментальное значение этого же соотношения в реальных кристаллах равно 2,6602.

### Заключение

Подытоживая результаты, полученные для нитрида бора, в первую очередь следует отметить возможность довольно точного представления пространственных структур слоистых бинарных наносистем в рамках простых геомет-

рических моделей. Анализ моделей регулярных одностенных цилиндрических нанотрубок и регулярных однооболочечных сферических фуллеренов бинарных соединений, построенных из атомных колец в форме плоских или изломанных по определенным диагоналям правильных многоугольников с четным числом вершин, позволяет использовать интерполяционные формулы, которые аналитически определяют радиусы отдельных стенок и оболочек как функций индексов наносистем и длин внутрислоевых связей. С одной стороны, исключительное многообразие значений радиусов больших хиральных нанотрубок, а с другой – чрезвычайная близость к значению равновесного межслоевого расстояния разностей радиусов пар больших фуллеренов с отличающимися на 3 индексами объясняют легкость образования многослойных наносистем бинарных соединений.

Работа поддержана Национальным научным фондом Грузии (ННФГ) посредством проекта № GNSF/ST08/4-411.

У рамках моделей регулярних нанотрубок і регулярних фуллеренів бінарної сполуки (на прикладі нітриду бору BN) побудовано інтерполяційні формули радіусів відокремлених нанотрубок і фуллеренів, на підставі яких завбачено можливу послідовність нанотрубних та фуллеренних шарів у багатостінних нанотрубках і багатооболонкових фуллеренах. Отримані результати свідчать про наявність кореляції між довжинами внутрішньо- та міжшарових зв'язків у шаруватих наноструктурах бінарних сполук.

**Ключові слова:** упаковка шарів, нанотрубка, фуллерен, бінарні сполуки, нітрид бору

Based on models of regular nanotubes and regular fullerenes of binary compounds (by the example of boron nitride BN), the interpolation formulas of nanotube and fullerene radii are constructed. Using them, the possible sequences of nanotubular and fullerene-like layers, respectively, in multi-walled nanotubes and multi-shelled fullerenes are predicted. Obtained results have revealed a correlation between intra- and interlayer bond lengths in layered structures of binary compounds.

**Key words:** stacking of layers, nanotube, fullerene, binary compounds, boron nitride

1. Transformation of fine-grained graphite-like boron nitride induced by concentrated light energy / Sartinska L.L.,

- Frolov A.A., Koval' A. Yu. et al. // Mater. Chem. Phys. – 2008. – **109**, N 1. – P. 20–25.
2. Very long single- and few-walled boron nitride nanotubes via the pressurized vapor/condenser method / Smith M.W., Jordan K.C., Park Ch. et al. // Nanotechnology. – 2009. – **20**, N 505604. – 6 p.
3. Synthesis and characterization of faceted hexagonal aluminum nitride nanotubes / Wu Q., Hu Zh., Wang X. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – **125**, N 34. – P. 10176–10177.
4. Single-crystal gallium nitride nanotubes / Goldberger J., He R., Zhang Y et al. // Nature. – 2003. – **422**, N 6932. – P. 599.
5. Thermal reduction route to the fabrication of coaxial Zn/ZnO nanocables and ZnO nanotubes // Hu J.Q., Li Q., Meng X.M. et al. // Chem. Mater. – 2003. – **15**, N 1. – P. 305–308.
6. Optical properties of the ZnO nanotubes synthesized via vapor phase growth / Xing Y.J., Xi Z.H., Xue Z.Q. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2003. – **83**. – P. 1689–1691.
7. Rational design and fabrication of ZnO nanotubes from nanowire templates in a microwave plasma system / Zhang X.-H., Xie S.-Y., Jiang Zh.-Y. et al. // J. Phys. Chem. B. – 2003. – **107**, N 37. – P. 10114–10118.
8. S. Erkoc, H. Kukten. Structural and electronic properties of single-wall ZnO nanotubes // Physica E. – 2005. – **28**, N 2. – P. 162–170.
9. Tu Z.C., Hu X. Elasticity and piezoelectricity of zinc oxide crystals, single layers, and possible single-walled nanotubes // Phys. Rev. B. – 2006. – **74**, N 35434. – 6 p.
10. Elizondo Sh.L., Mintmire J.W. First-principles study of the optical properties of ZnO single-wall nanotubes // J. Phys. Chem. C. – 2007. – **111**, N 48. – P. 17821–17826.
11. A simple solution route to ZnS nanotubes and hollow nanospheres and their optical properties / Zhang H., Zhang Sh., Pan Sh. et al. // Nanotechnology. – 2004. – **15**, N 8. – P. 945–948.
12. Zhu Y.-Ch., Bando Y., Uemura Y. ZnS–Zn nanocables and ZnS nanotubes // Chem. Commun. – 2003. – N 7. – P. 836–837.
13. Чхартушвили Л.С. Равновесная геометрия нитрида бора ультрамалого радиуса // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – № 1. – С. 33–44.
14. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R. Carbon fibers based on C<sub>60</sub> and their symmetry // Phys. Rev. B. – 1992. – **45**, N 11. – P. 6234–6242.
15. Jishi R.A., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Symmetry properties of chiral carbon nanotubes // Phys. Rev. B. – 1993. – **47**, N 24. – P. 16671–16674.
16. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R. Physics of carbon nanotubes // Carbon. – 1995. – **33**, N 7. – P. 883–891.
17. Rubio A., Corkill J.L., Cohen M.L. Theory of graphitic boron nitride nanotubes // Phys. Rev. B. – 1994. – **49**, N 7. – P. 5081–5084.



18. *Saxena P., Sanyal S.R.* Phonon structure and dynamics of boron nitride single wall nanotube // *Physica E.* – 2004. – **24**, N 3–4. – P. 244–248.
19. *Cox B.J., Hill J.M.* Exact and approximate geometric parameters for carbon nanotubes incorporating curvature // *Carbon.* – 2007. – **45**, N 7. – P. 1453–1462.
20. *Cox B.J., Hill J.M.* Geometric structure of ultra-small carbon nanotubes // *Carbon.* – 2008. – **46**, N 4. – P. 711–713.
21. *Cox B.J., Hill J.M.* Geometric model for boron nitride nanotubes incorporating curvature // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – **112**, N 42. – P. 16248–16255.
22. *Lee R.K.F., Cox B.J., Hill J.M.* The geometric structure of single-walled nanotubes // *Nanoscale.* – 2010. – **2**, N 6. – P. 859–872.
23. *Чхартишвили Л.С.* О размерах нанотрубок нитрида бора // Сб. докл. Харьковской нанотехнологической ассамблеи. Т. 2: Тонкие пленки в оптике и наноэлектронике. – Харьков: ННЦ «ХФТИ» – ИПП «Контраст», 2006. – С. 367–373.
24. *Chkhartishvili L.* Boron nitride nanosystems of regular geometry // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2009. – **176**, N 012014. – 17 p.
25. *Чхартишвили Л.С.* Регулярная геометрия фуллеренов нитрида бора // Сб. докл. Харьковской нанотехнологической ассамблеи. Т. 2: Наночастицы и наноструктурные функциональные покрытия. Объемные наноматериалы. – Харьков: ННЦ «ХФТИ», 2008. – С. 23–37.
26. *Кузьма Ю.Б., Чабан Н.Ф.* Двойные и тройные системы, содержащие бор: Справочник. – М.: Металлургия, 1990. – 320 с.