

Научная статья

УДК 539.2

<https://doi.org/10.25686/2306-2819.2022.2.80>

Политипные модификации упорядоченной коаксиальной нанотрубки

Д. Н. Валеева[✉], З. Я. Халитов, Р. Р. Файзуллин

Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ,
Российская Федерация, 420111, Казань, ул. Карла Маркса, 10
Valeeva.diana_kai@mail.ru[✉]

Аннотация. Предлагается концепция построения номенклатуры политипов упорядоченной коаксиальной нанотрубки, развитая на основе их развёрток с использованием подхода традиционной кристаллографии плоских слоистых кристаллов. Рассматриваются сдвиговые, хиральные и радиальные политипы как наборы цилиндрических решёток, эквивалентных идеальным решёткам соответствующих политипов. Получены координаты атомов политипных модификаций.

Ключевые слова: коаксиальная нанотрубка; политипная модификация; хиральность

Введение. Нанотрубки обоснованно рассматриваются как перспективные объекты для реализации элементов наноэлектроники. Однако результаты их синтеза показывают значительный разброс структурных параметров, исключающий возможность прямого переноса продуктов синтеза в электронный прибор. Таким образом, возникла и «витаает в воздухе» идея выборки нанотрубок требуемой структуры по их дифракционным картинам в поле электронного микроскопа.

Опыт, накопленный со времени пионерских исследований нанотрубок [1–9], позволяет сделать некоторые обобщения касательно их структуры. Можно считать признанным факт существования только двух топологически различных типов слоистых нанотрубок: коаксиальные и спиральные, каждый из которых порождает набор структурных вариаций [10]. Принадлежность нанотрубок к слоистым кристаллам указывает на возможность привлечения к описанию соотношений между слоями концепции политипов, широко используемой в кристаллографии плоских слоистых кристаллов [11–13] и

сводящейся к их классификации на основе межслоевых сдвигов и разворотов. Политипы определяют пространственную симметрию, а следовательно, и характер энергетического спектра нанотрубки. Между тем, вследствие цилиндрической симметрии решётки межслоевые соотношения в нанотрубках имеют специфику.

При описании структуры нанотрубок авторы используют предложенный E. J. W. Whittaker [5–7] и развитый в [10] подход, основанный на переносе структуры слоя плоского аналога нанотрубки на соответствующую цилиндрическую поверхность: круговую или спиральную. При этом если рассматривать слой плоского аналога как развёртку однослойной нанотрубки на плоскость, то развёртку многослойной коаксиальной нанотрубки можно рассматривать как слоистый кристалл с возможными политипами. Одна из первых номенклатур политипов нанотрубок, развитая таким образом, была предложена в 1955 году E. J. W. Whittaker [8]. Основными ограничениями этой номенклатуры были отсутствие радиальных политипов и корреляции между решётками

© Валеева Д. Н., Халитов З. Я., Файзуллин Р. Р., 2022.

Для цитирования: Валеева Д. Н., Халитов З. Я., Файзуллин Р. Р. Политипные модификации упорядоченной коаксиальной нанотрубки // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Сер.: Радиотехнические и инфокоммуникационные системы. 2022. № 2 (54). С. 80-90. DOI: <https://doi.org/10.25686/2306-2819.2022.2.80>

слоёв в азимутальном направлении. Авторы считают слои упорядоченной нанотрубки азимутально согласованными.

Позже, после открытия углеродных нанотрубок, был описан ряд политипов коаксиальной углеродной нанотрубки [14–17]; введение индексов хиральности обеспечило более удобную классификацию хиральных политипов. Ограничения этой номенклатуры являются её ориентированность исключительно на случай гексагональной симметрии слоя с определением индексов хиральности на основе структурных гексагонов. Возможные радиусы слоёв при этом рассматривались, однако, вне связи с проблемой политипии.

Таким образом, **целью** данной работы является выработка концепции, номенклатуры и координат атомов политипных модификаций упорядоченной коаксиальной нанотрубки.

Упорядоченная коаксиальная нанотрубка монохиральна [10], то есть углы хиральности всех её слоёв одинаковы, поэтому имеющие место в плоских кристаллах поворотные политипы, связанные с межслоевыми разворотами, здесь невозможны. Следовательно, во-первых, теоретически допустимые политипы коаксиальной нанотрубки включают в себя сдвиговые политипы, образующиеся путём повторения группы слоёв с различными межслоевыми сдвигами. Вторую группу политипов нанотрубки образуют повороты всех слоёв трубки относительно её оси. Это явление известно под названием «хиральность» и при установке осей, принятой в [10], характеризуется углом хиральности ε_c между направлением измерения параметра b и плоскостью поперечного сечения трубки. Третья группа политипов связана с существованием различных групп значений внутреннего радиуса. Эта проблема затрагивалась в [10], однако, лишь частично.

Наличие у политипов плоских слоистых кристаллов прямолинейной трансляционной симметрии приводит к повторению межслоевых соотношений в каждом

узле решётки. В цилиндрических кристаллах число узлов на окружности или спиральном витке соседних слоёв различно, поэтому такое повторение в общем случае невозможно. Это порождает проблему с определением политипа цилиндрической решётки, а именно, в каком узле решётки его определять, так как при смещении в азимутальном направлении межслоевая ситуация меняется от узла к узлу? В публикациях [10, 18, 19] политип определяли по межслоевой ситуации в начальном узле решётки, имеющем минимальное значение радиуса. Однако такой способ не может быть признан корректным, так как, например, удаление нескольких начальных узлов спиральной решётки или слоёв коаксиальной может привести к новой межвитковой ситуации в новом начальном узле, в то время как трубка, очевидно, будет по-прежнему принадлежать тому же политипу. Следовательно, имеет место проблема неоднозначности определения политипов трубок, для решения которой необходимо обратиться к более фундаментальным кристаллографическим идеям.

В публикации [10] использовалось понятие эквивалентных нанотрубок, в соответствии с которым две нанотрубки считаются эквивалентными, если они обе могут являться частями третьей нанотрубки. Следовательно, эквивалентность нанотрубок означает их принадлежность одному политипу. В традиционной кристаллографии имеет место концепция идеального кристалла, который не имеет дефектов и заполняет собой всю Вселенную без пустот и самопересечений. Понятие идеального цилиндрического кристалла (рис. 1) может быть введено аналогичным образом путём устремления его внутреннего радиуса к минимальной теоретически возможной величине, а внешнего радиуса и длины – к бесконечности. Следовательно, реальные трубки являются частями эквивалентных им идеальных трубок и принадлежат тому же политипу. В этом случае представляется естествен-

ным использовать для определения поли-типа межслоевую ситуацию в области начала решётки идеальной трубки. Такой подход обеспечит однозначность определения политипа любой реальной трубки даже в том случае, когда эта межвитковая ситуация-идентификатор в трубке отсутствует.

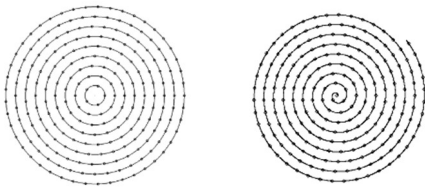


Рис. 1. Сечения внутренних областей идеальных ахиральных коаксиальной и спиральной решёток
Fig. 1. Cross sections of the interior regions of ideal achiral coaxial and spiral gratings

Таким образом, основываясь на данной концепции, можно сформулировать задачи статьи как определение номенклатуры возможных сдвиговых, хиральных и радиальных политипных модификаций упорядоченной коаксиальной нанотрубки, их кристаллографическое описание и получение цилиндрических координат их атомов.

Политипные модификации коаксиальной трубки. Пусть в общем случае T -слоистого сдвигового политипа плоского слоистого кристалла с общим числом слоёв, равным MT , индекс $m = 0, 1, 2, \dots M - 1$ нумерует повторяющиеся группы слоёв, в то время как индекс $t = 0, 1, 2, \dots T - 1$ нумерует слои внутри группы. Тогда номер произвольного слоя кристалла равен $mT + t$. Политипы обозначаются цифрой (значение T , при $T = 1$ цифра не пишется) и буквой (сингония), например, M – однослойный моноклинный ($T = 1$), $2Or$ – двухслойный ортогональный ($T = 2$) и т. д.

Пусть вектор $\mathbf{r}_m = m\Delta\mathbf{r}$ даёт положение в базальной плоскости начального узла двумерной решётки начального слоя m -й повторяющейся группы слоёв, где вектор $\Delta\mathbf{r}$ соответствует сдвигу между соседними группами (рис. 2). Базальное межплоскостное расстояние, измеряемое перпендикулярно слоям, в кристаллографии слоистых кристаллов считается равным толщине группы, однако для удобства описания нанотрубок оставим его равным толщине слоя d с внесением соответствующих корректив в индексацию рефлексов дифракционной картины.

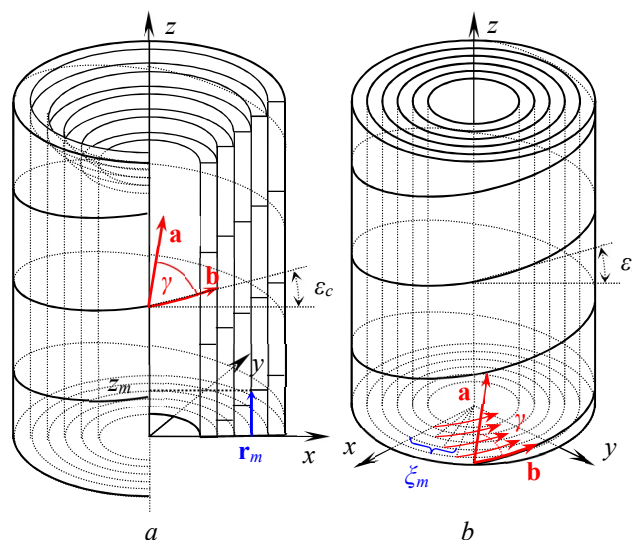


Рис. 2. Однослойные сдвиговые политипы хиральной коаксиальной трубки:
 a – продольно-моноклинный, b – азимутально-моноклинный
Fig. 2. Single-layer shear polytypes of a chiral coaxial tube:
 a – longitudinally monoclinic, b – azimuthally monoclinic

Пусть внутри группы начальный узел двумерной решётки t -го слоя смещён относительно соответствующего узла решётки предыдущего слоя на вектор $\Delta \mathbf{r}_t$ ($\Delta \mathbf{r}_0 = 0$). Проекция Δa_t и Δb_t этого вектора на направления базисных векторов $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$, соответственно, должны удовлетворять условиям:

$$-a/2 < \Delta a_t \leq a/2, \quad -b/2 < \Delta b_t \leq b/2. \quad (1)$$

Сдвиги, выходящие за пределы этих условий, кристаллографически эквивалентны находящимся в их пределах.

Введя вектор $\Delta_t = \sum_{g=1}^t \Delta \mathbf{r}_g$, запишем по-

ложение t -го слоя m -й группы как

$$\mathbf{r}_{mt} = \mathbf{r}_m + \Delta_t = m\Delta \mathbf{r} + \Delta_t, \quad (2)$$

где вектор $\Delta \mathbf{r}$ имеет проекции Δa и Δb на направления базисных векторов $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ (a , b и γ – их модули и угол между ними). Тогда плоская проекция атомов произвольного слоя описывается векторами:

$$\mathbf{r}_{mnvj} = \mathbf{r}_{mt} + \mathbf{r}_{nv} + \mathbf{r}_j, \quad \mathbf{r}_{nv} = n\mathbf{a} + v\mathbf{b}, \quad (3)$$

где $\mathbf{r}_{nv}$ – вектор плоской решётки отдельного слоя, $n = 0, 1, 2, \dots$, $v = 0, 1, 2, \dots$. Вектор $\mathbf{r}_j$ описывает положение j -го атома элементарной ячейки в базальной плоскости и имеет проекции x_j и y_j на направления векторов $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$, соответственно, величина z_j даёт положение атома в направлении нормали к слою.

Очевидно, что при прочих равных параметрах эквивалентными, то есть принадлежащими одному сдвиговому политу, являются трубки с равными сдвиговыми параметрами. Однако в действительности множество эквивалентных трубок несколько шире. Например, оно включает трубки, получаемые переворотом исходной трубки «вверх ногами». Продольные и азимутальные межслоевые смещения одной из них имеют знаки, противоположные знакам соответствующих смещений в решётке другой. Отсюда следует, что эквивалентными также являются пары трубок, приведённые в табл. 1; в случае триклинных трубок помимо равенства модулей смещений для эквивалентности необходимо, чтобы произведение их алгебраиче-

ских знаков было положительным: $\text{sign}(\Delta z_1) \cdot \text{sign}(\Delta b_1) \cdot \text{sign}(\Delta z_2) \cdot \text{sign}(\Delta b_2) > 0$, где нижний индекс означает номер трубки в паре («э» – эквивалентные трубки).

Таблица 1. Условия эквивалентности триклинных коаксиальных трубок

Table 1. Conditions of equivalence of triclinic coaxial tubes

Δz_1	Δz_2	+		-	
	Δb_1 Δb_2	+	-	+	-
+	+	иден.			э
	-		иден.	э	
-	+		э	иден.	
	-	э			иден.

Существование хиральных политипов было установлено экспериментально ещё на заре исследования нанотрубок вследствие открытия таких структур, как клино- и ортохризотил, с одной стороны, и парахризотил – с другой [5, 6, 20], позже были обнаружены углеродные трубки типа «зигзаг» и «кресло», а также хиральные трубки, имеющие промежуточную структуру. Очевидно, что две трубки с различными углами хиральности принадлежат различным хиральным политипам. Кроме того, хиральные нанотрубки делятся на левовинтовые и правовинтовые, описываемые в последующих формулах с помощью верхних и нижних знаков, соответственно.

В однослойной бесшовной нанотрубке количество возможных ориентаций цилиндрической решётки слоя относительно её оси ограничено лишь размерами трубки, что порождает соответствующую серию хиральных политипов, характеризующихся углами или индексами хиральности. Эти модификации, а также развёртка однослойной цилиндрической нанотрубки (рис. 3) рассмотрены в [10]. Применительно к формулам (3) здесь $m = 0$ и $\mathbf{r}_{mt} = 0$. Как уже упоминалось, коаксиальная трубка монокхиральна, следовательно, теоретически, с точностью до пространственной симметрии, такая трубка имеет единственный хиральный политип.

В статье [10] предложено используемое в данной работе кристаллографическое описание однослойной и многослойной трубок, где индексы хиральности определены на основе примитивных элементарных ячеек. На рис. 3 показана принятая в [10] установка осей, где направление измерения параметра b – ближайшее к поперечному сечению нанотрубки, криволинейные векторы $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ показаны условно. Соотношение между используемыми в данной работе индексами хиральности (s_0, p_0) цилиндрического слоя и его же индексами (m, n), используемыми в литературе для описания углеродных нанотрубок, вытекает из рис. 4, где $\mathbf{C}$ – хиральный вектор. В случае гексагональной симметрии слоя (рис. 4) соотношение между индексами имеет вид: $s_0 = m, p_0 = n$, однако использование индексов (s_0, p_0) предпочтительнее, так как они не ограничены только гексагональной решёткой.

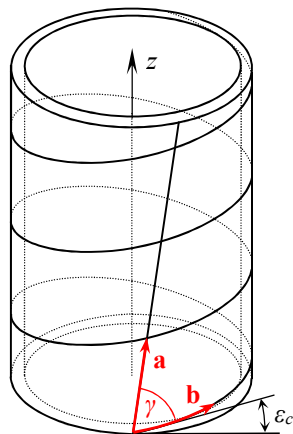


Рис. 3. Установка осей в правовинтовой трубке
Fig. 3. Installation of axes in a right screw tube

Из рис. 4 также видно, что угол хиральности ε , используемый в литературе для описания углеродных нанотрубок, и ε_c , применяемый в данной работе и в предыдущих публикациях авторов, не совпадают; они связаны соотношением: $\varepsilon_c = \frac{\pi}{6} - \varepsilon$. Следует подчеркнуть, что введение угла хиральности предполагает, что ахиральной является трубка, у которой этот угол равен нулю. Таким образом, выбор между угла-

ми ε и ε_c зависит от того, какую из структур «зигзаг» и «кресло» считать истинно ахиральной? В данной работе ахиральной считается трубка «зигзаг», у которой $\varepsilon_c = 0$; «кресло» является «пара»-структурой, получаемой поворотом слоя на угол $\pi/6$ или $\pi/2$, подобно уже упоминавшемуся паракристаллу. Заметим также, что так как в принятой установке осей угол хиральности минимален, можно определять хиральные политипы (рис. 5) на основе ближайшей ахиральной решётки (рис. 5, a, b). При этом необходимо учитывать, что у нанотрубки типа «кресло» формально: $\varepsilon_c = \pi/6$ (рис. 5, b), поэтому у определяемой на её основе трубки типа «хиральное кресло» хиральный угол $\varepsilon_c = (\pi/6) \mp \varepsilon'_c$, где последнее слагаемое следует рассматривать как хиральное отклонение от ахиральной структуры «кресло».

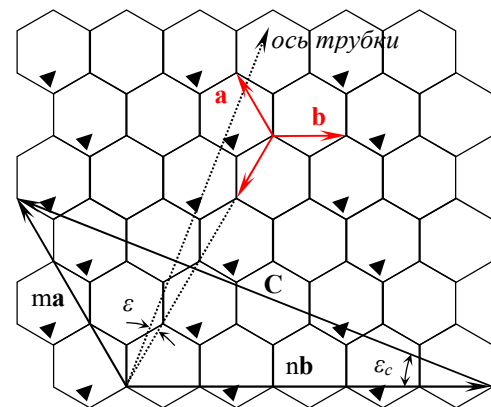


Рис. 4. Определение углов хиральности ε и ε_c
Fig. 4. Determination of the angles of chirality ε and ε_c

В зависимости от величины начального радиуса могут возникать различные наборы эквивалентных коаксиальных нанотрубок, что порождает специфические радиальные политипы. Согласно [10], условия на начальные радиусы p_0 возникают из требования целочисленности индексов хиральности (s_m, p_m) каждого (m -го) слоя плотноупакованной трубки, что даёт:

$$s_m = s_0 + ms,$$

$$p_m = p_0 + mp.$$

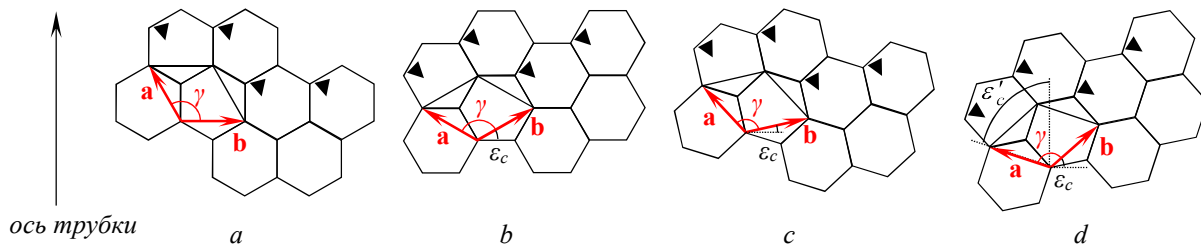


Рис. 5. Выбор осей в хиральных поли типах нанотрубок с гексагональной симметрией слоя:

a – «зигзаг», *b* – «кресло», *c* – правовинтовой «хиральный зигзаг», *d* – правовинтовое «хиральное кресло»

Fig. 5. Choice of axes in chiral polytypes of nanotubes with hexagonal layer symmetry:

a – "zigzag", *b* – "armchair", *c* – right-handed "chiral zigzag", *d* – right-handed "chiral chair"

Целочисленность вторых слагаемых в правых частях обеспечивается целыми компонентами генератора (s, p) . Рассмотрим параметры (s_0, p_0) – индексы хиральности внутреннего слоя трубки, которые можно представить в виде:

$$s_0 = m_0 s, \quad p_0 = m_0 p, \quad (4)$$

где m_0 – некое положительное число. Очевидный случай целочисленности (s_0, p_0) – когда число m_0 – натуральное, что соответствует кратной трубке [10]:

$$\rho_0 = m_0 d. \quad (5)$$

Однако этот случай является единственным только если компоненты генератора (s, p) – взаимно простые числа, то есть они имеют единственный общий делитель, равный единице. Пусть это не так и они имеют общий делитель $t > 1$, то есть:

$$s = t \cdot s', \quad p = t \cdot p',$$

где взаимно простыми числами являются s' и p' . Тогда (4) переходит в:

$$s_0 = m_0 t \cdot s', \quad p_0 = m_0 t \cdot p',$$

откуда видно, что индексы (s_0, p_0) будут целыми и при

$$m_0 = m'_0 + \frac{t'}{t} \rightarrow s_0 = m'_0 s + t' s', \quad (6)$$

$$p_0 = m'_0 p + t' p',$$

где m'_0 и t' – целые и не отрицательные.

В случаях, когда дробь t'/t – правильная, то есть $0 < t' < t$, параметр m_0 – дробный и, согласно [10] и (6), начальный радиус при этом:

$$\rho_0 = \frac{s_0}{s} d = \frac{p_0}{p} d = \left(m'_0 + \frac{t'}{t} \right) d \quad (7)$$

не кратен d , то есть кроме указанного кратного радиального поли типа появляются не кратные поли типы. Кратная же решётка формально появляется в (6) и (7) при $t' = t$; случаи $m'_0 = 0$ соответствуют идеальным решёткам, их начальные радиусы определяют радиальный поли тип.

Число теоретически возможных не кратных радиальных поли типов, имеющих у коаксиальной многослойной упорядоченной трубки с генератором (s, p) , равно числу правильных дробей t'/t , которые допускают компоненты генератора. В случае нескольких общих делителей у компонент s и p число не кратных поли типов возрастает. Таким образом, если распространить формулу (5) и на не кратные трубки, то поли тип определяется дробной частью параметра m_0 , а его целая часть к этому не имеет отношения. Например, хиральный поли тип с генератором $(6, 12)$, где компоненты имеют общие делители: 1, 2, 3 и 6, помимо кратной решётки порождает не кратные радиальные поли типы с начальными радиусами:

$$\left(m'_0 + \frac{1}{6} \right) d; \left(m'_0 + \frac{1}{3} \right) d; \left(m'_0 + \frac{1}{2} \right) d;$$

$$\left(m'_0 + \frac{2}{3} \right) d; \left(m'_0 + \frac{5}{6} \right) d,$$

где m'_0 – целое.

Угол хиральности m -го слоя в рассматриваемом случае можно записать из [10] через компоненты генератора следующим образом:

$$\begin{aligned}\sin \varepsilon_{cm} &= \frac{s_m a \sin \gamma}{2\pi \rho_m} = \frac{(s_0 + sm) a \sin \gamma}{2\pi (\rho_0 + md)} = \\ &= \frac{(sm_0 + sm) a \sin \gamma}{2\pi (m_0 d + md)} = \frac{sa \sin \gamma}{2\pi d} = \sin \varepsilon_c.\end{aligned}$$

Следовательно, некрatные радиальные политипы хиральной коаксиальной трубки тоже моноклиральны с углом хиральности как у кратного политипа. Таким образом, кратные и некрatные начальные радиусы коаксиальных хиральных трубок образуют единый набор политипов, где кратный радиус является лишь частным случаем. Существование некрatных политипов зависит от наличия общих делителей у компонентов генератора, кратный же политип имеет место всегда в силу того тривиального обстоятельства, что общий делитель «единица» присутствует в любом случае.

В ахиральном случае полученные результаты упрощаются вследствие того, что здесь $s = 0$ ($s' = 0$) и генератор определяется единственной компонентой p . Тогда набор некрatных начальных радиусов определяется формулой (7) при замене $t \rightarrow p$ при условии $0 < t' < p$, а кратной ахиральной решётке соответствует: $t' = p$. Следовательно, имеют место p штук неэквивалентных политипов ахиральной коаксиальной трубки. Таким образом, например, ахиральная коаксиальная трубка имеет четыре сдвиговых политипа: ортогональный (Or), продольно-моноклиный (LM), азимутально-моноклиный (AM) и триклиный (Tr), каждый из которых может принадлежать также одному из p радиальных политипов, связанных со значением начального радиуса соответствующей идеальной трубки.

Координаты атомов политипов коаксиальной нанотрубки. Сверхнём плоский кристалл, положения атомов $\mathbf{r}_{mntvj}$ которого даются формулой (3), в коаксиальную нанотрубку и получим координаты её атомов. Для учёта ориентации слоёв развёртки по отношению к оси трубки введём в плоскости развёртки двумерную де-

картову систему координат $\{\xi, z\}$, начало которой совпадает с общим началом слоёв кристалла, а ось z — с осью нанотрубки, и опишем в ней положения атомов развёртки, как это, например, показано на рис. 3 для однослойной правовинтовой трубки. Тогда цилиндрические координаты $\{\rho, \varphi, z\}$ атомов $(mT + t)$ -го слоя нанотрубки получаются из компонент ξ_{mntvj} и z_{mntvj} вектора атома развёртки $\mathbf{r}_{mntvj}$ в системе $\{\xi, z\}$ с помощью:

$$\begin{aligned}\rho_{mtj} &= \rho_0 + (mT + t)d + z_j, \\ \varphi_{mntvj} &= \frac{\xi_{mntvj}}{\rho_{mt}}, z_{mntvj}.\end{aligned}\quad (8)$$

Из (8) следует, что координата ξ имеет смысл длины дуги окружности поперечного сечения нанотрубки (рис. 3). Что касается начала отсчёта координаты z_j , то оно выбирается на таком радиальном уровне элементарной ячейки, где её экваториальная длина остаётся неизменной при изгибе слоя [10].

Определим компоненты ξ_{mntvj} и z_{mntvj} развёртки в общем случае произвольного T -слоёного сдвигового политипа и преобразуем их в цилиндрические координаты атомов нанотрубки. Необходимо иметь в виду, что в случае нанотрубки индекс $v = 0, 1, 2, \dots, p_{mt} - 1$, где p_{mt} — целое число параметров b , уместающихся на обороте винтовой линии $(mT + t)$ -го слоя в направлении измерения этого параметра ($n = \text{const}$) [10]. Объединяя $\mathbf{r}_{nv}$ и $\mathbf{r}_j$ и учитывая угол хиральности, можно записать координаты проекций атомов развёртки внутреннего слоя ($m = 0, t = 0$) на плоскость в виде [10]:

$$\begin{cases} \xi_{nvj} = (an + x_j) \cos(\gamma \mp \varepsilon_c) + (bv + y_j) \cos \varepsilon_c \\ z_{nvj} = (an + x_j) \sin(\gamma \mp \varepsilon_c) \mp (bv + y_j) \sin \varepsilon_c \end{cases}.$$

Преобразуя аналогичным образом сдвиги к тем же координатам:

$$\begin{cases} \Delta \xi_t = \Delta a_t \cos(\gamma \mp \varepsilon_c) + \Delta b_t \cos \varepsilon_c \\ \Delta z_t = \Delta a_t \sin(\gamma \mp \varepsilon_c) \mp \Delta b_t \sin \varepsilon_c \\ \Delta \xi = \Delta a \cos(\gamma \mp \varepsilon_c) + \Delta b \cos \varepsilon_c \\ \Delta z = \Delta a \sin(\gamma \mp \varepsilon_c) \mp \Delta b \sin \varepsilon_c \end{cases},$$

можно получить искомые проекции ξ_{mntvj} и z_{mntvj} :

$$\xi_{mntvj} = \xi_{mt} + \xi_{nvj}, \quad z_{mntvj} = z_{mt} + z_{nvj},$$

где $\xi_{mt} = m\Delta\xi + \xi_t$, $z_{mt} = m\Delta z + z_t$,

$$\xi_t = \sum_{g=1}^t \Delta\xi_g, \quad z_t = \sum_{g=1}^t \Delta z_g.$$

Построенная на этих параметрах номенклатура, например, однослойных сдвиговых политипных модификаций ($T = 1, t = 0, \xi_{mt} = m\Delta\xi, z_{mt} = m\Delta z$) упорядоченной коаксиальной нанотрубки приведена в табл. 2. Используя формулы (8), можно записать искомые цилиндрические координаты атомов коаксиальной нанотрубки произвольной политипной модификации:

$$\begin{cases} \rho_{mtj} = \rho_0 + (mT + t)d + z_j \\ \varphi_{mntvj} = \frac{\xi_{mt}}{\rho_{mt}} + \frac{\xi_{nvj}}{\rho_{mt}} = \frac{\xi_{mt}}{\rho_{mt}} + \\ + \frac{1}{\rho_{mt}} \left[(an + x_j) \cos(\gamma \mp \varepsilon_c) + (bv + y_j) \cos \varepsilon_c \right] \\ z_{mntvj} = z_{mt} + z_{nvj} = z_{mt} + (an + x_j) \sin(\gamma \mp \varepsilon_c) \mp \\ \mp (bv + y_j) \sin \varepsilon_c \end{cases}$$

Размерные координаты x_j, y_j и z_j j -го атома в элементарной ячейке соответствуют данным плоского аналога.

Таблица 2. Однослойные сдвиговые политипы коаксиальной нанотрубки

Table 2. Single-layer shear polytypes of a coaxial nanotube

	$\Delta\xi = 0$	$\Delta\xi \neq 0$
$\Delta z = 0$	Or	AM
$\Delta z \neq 0$	LM	Tr

Выводы

1. Основными условиями, определяющими концепцию политипных модификаций упорядоченной коаксиальной нанотрубки, являются, с одной стороны, такие её свойства, как плотная упаковка слоёв при отсутствии «швов» в цилиндрической

решётке слоя, то есть целочисленности индексов хиральности [10], а с другой – требование однозначности определения политипа. Последняя позиция касается, главным образом, политипов, имеющих азимутальную сдвиговую компоненту, и предопределяет необходимость введения понятий идеальной и эквивалентных нанотрубок.

2. Проведённый анализ показывает, что сдвиговые политипы определяются значениями продольной и азимутальной компонент сдвига и, таким образом, образуют непрерывное множество. К нему добавляются пары взаимно инверсных моноклинных трубок, а также триклинных, сдвиги которых соответствуют табл. 1 и правилу произведения алгебраических знаков сдвигов.

3. Однослойная цилиндрическая нанотрубка очевидным образом имеет множество хиральных политипов, их количество лимитировано лишь её длиной. В случае же многослойной трубки сочетание требований плотной упаковки слоёв, с одной стороны, и целочисленности индексов хиральности – с другой, приводит к её монохиральности [10], то есть к единственности хирального политипа. Следует учитывать, что симметрия решётки слоя плоского аналога может допускать несколько хиральных векторов с одинаковым модулем, число хиральных политипов соответственно увеличится.

4. Радиальные политипы специфичны для нанотрубок, то есть не имеют аналогов среди иных типов кристаллических тел. Анализ показал, что всегда имеет место кратный радиальный политип, внутренний радиус которого кратен толщине слоя. В случае, когда компоненты генератора цилиндрической структуры [10] не являются взаимно простыми числами, возникает серия некрatных политипов, число которых также определяется компонентами генератора.

Список источников

1. Whittaker E. J. W. The diffraction of X-rays by a cylindrical lattice. I // *Acta Cryst.* 1954. Vol. 7. Pp. 827-832.
2. Whittaker E. J. W. The diffraction of X-rays by a cylindrical lattice. II // *Acta Cryst.* 1955. Vol. 8. Pp. 261-265.
3. Whittaker E. J. W. The diffraction of X-rays by a cylindrical lattice. III // *Acta Cryst.* 1955. Vol. 8. Pp. 265-271.
4. Whittaker E. J. W. The diffraction of X-rays by a cylindrical lattice. IV // *Acta Cryst.* 1955. Vol. 8. Pp. 725-729.
5. Whittaker E. J. W. Structure of chrysotile. II. Clino-Chrysotile // *Acta Cryst.* 1956. Vol. 9. Pp. 855-862.
6. Whittaker E. J. W. Structure of chrysotile. IV. Para-Chrysotile // *Acta Cryst.* 1956. Vol. 9. Pp. 865-867.
7. Whittaker E. J. W. Structure of chrysotile. V. Diffuse reflections and fiber texture // *Acta Cryst.* 1957. Vol. 10. Pp. 149-156.
8. Whittaker E. J. W. Classification of cylindrical lattices // *Acta Cryst.* 1955. Vol. 8. Pp. 571-574.
9. Jagodzinski H., & Kunze G. The thin cylindrical structure of chrysotile. III. Growth description for the thin cylinders // *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.* 1954. Vol. 7. Pp. 137-150.
10. Khalitov Z., Khadiev A., Valeeva D. & Pashin D. Structure of ordered coaxial and scroll nanotubes: general approach // *Acta Cryst.* 2016. Vol. A72. Pp. 36-49.
11. Брэгг У., Кларинбулл Г. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967. 389 с.
12. Brindley G. W., Brown G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. London: Mineralogical Society, 1980. 495 p.
13. Методы электронной микроскопии минералов / Г.С. Гриценко, Б.Б. Звягин, Р.Б. Боярская и др.. М.: Наука, 1969. 564 с.
14. Hamada N., Sawada S., & Oshiyama A. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules // *Phys. Rev. Lett.* 1992. Vol. 68. Pp. 1579-1581.
15. Saito R., Dresselhaus G., & Dresselhaus M. S. Physical Properties of Carbon Nanotubes. Imperial College Press, 1998.
16. Amelinckx S., Lucas A., & Lambin P. Electron diffraction and microscopy of nanotubes // *Reports Prog. Phys.* 1999. Vol. 62. Pp. 1471-1524.
17. Qin L.-C. Electron diffraction from carbon nanotubes // *Reports Prog. Phys.* 2006. Vol. 69. Pp. 2761-2821.
18. Khalitov Z., Khadiev A., Valeeva D. & Pashin D. Quantitative theory of diffraction by ordered coaxial nanotubes: reciprocal-lattice and diffraction pattern indexing // *Acta Cryst.* 2016. Vol. A72. Pp. 684-695.
19. Khadiev A. & Khalitov Z. Quantitative theory of diffraction by cylindrical scroll nanotubes // *Acta Cryst.* 2018. Vol. A74. Pp. 233-244.
20. Whittaker E. J. W. Structure of chrysotile. III. Ortho-Chrysotile // *Acta Cryst.* 1956. Vol. 9. Pp. 862-865.

Статья поступила в редакцию 04.04.2022; одобрена после рецензирования 30.05.2022; принята к публикации 15.06.2022

Информация об авторах

ВАЛЕЕВА Диана Нурисламовна – инженер, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ. Область научных интересов – структурный анализ нанотрубок, нанoeлектроника. Автор восьми научных публикаций. ORCID: orcid.org/0000-0002-1527-6355

ХАЛИТОВ Зуфар Яхьич – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры нанотехнологий в электронике, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ. Область научных интересов – структурный анализ нанотрубок, нанoeлектроника. Автор 55 научных публикаций и одного патента. ORCID: orcid.org/0000-0002-2606-4219

ФАЙЗУЛЛИН Рашид Робертович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой нанотехнологий в электронике, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ. Область научных интересов – микро- и нанoeлектроника. Автор 147 научных публикаций и 10 патентов.

Вклад авторов:

Валеева Д. Н. – концепция работы; математические модели.

Халитов З. Я. – качественные и математические модели.

Файзуллин Р.Р. – обсуждение концепции, окончательное утверждение версии для публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Scientific article

UDC 539.2

<https://doi.org/10.25686/2306-2819.2022.2.80>

Polytype Modifications of an Ordered Coaxial Nanotube

D. N. Valeeva[✉], Z. Ya. Khalitov, R. R. Faizullin

Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev – KAI,

10, K. Marx St., Kazan, 420111, Russian Federation

Valeeva.diana_kai@mail.ru[✉]

Keywords: coaxial nanotube; polytypic modification; chirality

ABSTRACT

Introduction. Current experience in the synthesis of nanotubes and the study of their electronic properties, as well as successful implementation of nanoelectronic elements based on them, have risen the necessity to select nanotubes of the required structure to supply appropriate enterprises; the selection is made according to the diffraction patterns of nanotubes in the field of an electron microscope. The most important structural parameter of a nanotube, which determines the nature of its diffraction pattern, is the polytype modification, which depends on the mutual packing of the layers. Meanwhile, the available descriptions of coaxial cylindrical gratings are fragmentary and unsystematic, and there is no complete nomenclature of their polytypes. **The aim of the research** was to develop a concept for constructing polytype modifications of ordered coaxial nanotubes based on their unfolding with the use of the approach of traditional crystallography of flat layered crystals. Thus, the **objectives** of the study were to identify the nomenclature of possible polytypes, their correct crystallographic determination, and to obtain the cylindrical coordinates of atoms. **An analysis** of the problem allowed us to distinguish three groups of polytype modifications of right-handed and left-handed multilayer cylindrical gratings: chiral, shear, and radial. We obtained cylindrical coordinates of atoms of the indicated polytype modifications of the coaxial nanotube. **Conclusions.** Three groups of T-layer polytype modifications of ordered coaxial nanotubes have been identified: chiral, shear, and radial; their unambiguous crystallographic definition and cylindrical coordinates of atoms have been obtained. Research findings allowed to select nanotubes of the required structure, where the chiral polytype determines, among other things, the types of conductivity of the tube layers, the shear polytype determines the spatial symmetry group, that is, the nature of the electronic spectrum, and the radial polytype determines, among other things, the band gap.

REFERENCES

1. Whittaker E. J. W. The diffraction of X-rays by a cylindrical lattice. I. *Acta Cryst.* 1954. Vol. 7. Pp. 827-832.
2. Whittaker E. J. W. The diffraction of X-rays by a cylindrical lattice. II. *Acta Cryst.* 1955. Vol. 8. Pp. 261-265.
3. Whittaker E. J. W. The diffraction of X-rays by a cylindrical lattice. III. *Acta Cryst.* 1955. Vol. 8. Pp. 265-271.
4. Whittaker E. J. W. The diffraction of X-rays by a cylindrical lattice. IV. *Acta Cryst.* 1955. Vol. 8. Pp. 725-729.
5. Whittaker E. J. W. Structure of chrysotile. II. Clino-Chrysotile. *Acta Cryst.* 1956. Vol. 9. Pp. 855-862.
6. Whittaker E. J. W. Structure of chrysotile. IV. Para-Chrysotile. *Acta Cryst.* 1956. Vol. 9. Pp. 865-867.
7. Whittaker E. J. W. Structure of chrysotile. V. Diffuse reflections and fiber texture. *Acta Cryst.* 1957. Vol. 10. Pp. 149-156.
8. Whittaker E. J. W. Classification of cylindrical lattices. *Acta Cryst.* 1955. Vol. 8. Pp. 571-574.
9. Jagodzinski H. & Kunze G. The thin cylindrical structure of chrysotile. III. Growth description for the thin cylinders. *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.* 1954. Vol. 7. Pp. 137-150.
10. Khalitov Z., Khadiev A., Valeeva D. & Pashin D. Structure of ordered coaxial and scroll nano-tubes: general approach. *Acta Cryst.* 2016. Vol. A72. Pp. 36-49.
11. Brjegg U., Klarinbull G. *Kristallicheskaja struktura mineralov* [Crystal structure of minerals]. Moscow, Mir, 1967. 389 p. (In Russ.).
12. Brindley G. W., Brown G. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. London: Mineralogical Society, 1980. 495 p.
13. Gricenko G.S., Zvjagin B.B., Bojarskaja R.B. et al. *Metody jelektronnoj mikroskopii mineralov* [Methods of electron microscopy of minerals]. Moscow, Nauka, 1969. 564 p. (In Russ.).

14. Hamada N., Sawada S., & Oshiyama A. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.* 1992. Vol. 68. Pp. 1579–1581.
15. Saito R., Dresselhaus G. & Dresselhaus M. S. Physical Properties of Carbon Nanotubes. *Imperial College Press*, 1998.
16. Amelinckx S., Lucas A., & Lambin P. Electron diffraction and microscopy of nanotubes. *Reports Prog. Phys.* 1999. Vol. 62. Pp. 1471–1524.
17. Qin L.-C. Electron diffraction from carbon nanotubes. *Reports Prog. Phys.* 2006. Vol 69. Pp. 2761–2821.
18. Khalitov Z., Khadiev A., Valeeva D. & Pashin D. Quantitative theory of diffraction by ordered coaxial nanotubes: reciprocal-lattice and diffraction pattern indexing. *Acta Cryst.* 2016. Vol. A72. Pp. 684–695.
19. Khadiev A. & Khalitov Z. Quantitative theory of diffraction by cylindrical scroll nanotubes. *Acta Cryst.* 2018. Vol. A74. Pp. 233–244.
20. Whittaker E. J. W. Structure of chrysotile. III. Ortho-Chrysotile. *Acta Cryst.* 1956. Vol. 9. Pp. 862–865.

The article was submitted 04.04.2022; approved after reviewing 30.05.2022; accepted for publication 15.06.2022

For citation: Valeeva D. N., Khalitov Z. Ya., Faizullin R. R. Polytype Modifications of an Ordered Coaxial Nanotube. *Vestnik of Volga State University of Technology. Ser.: Radio Engineering and Infocommunication Systems*. 2022. No 2 (54). Pp. 80–90. DOI: <https://doi.org/10.25686/2306-2819.2022.2.80>

Information about the authors

Diana N. Valeeva – Engineer at Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev – KAI. Research interests – structural analysis of nanotubes, nanoelectronics. The author of 8 scientific publications. ORCID: orcid.org/0000-0002-1527-6355

Zufar J. Halitov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Associate Professor at the Department of Nanotechnologies in Electronics of Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev – KAI. Research interests – structural analysis of nanotubes, nanoelectronics. The author of 55 scientific publications and 1 patent.

Rashid R. Faizullin – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Nanotechnologies in Electronics of Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev – KAI. Research interests are micro- and nanoelectronics. The author of 147 scientific publications and 10 patents.

Contribution of authors:

Valeeva D. N. – concept of work; mathematical models.

Khalitov Z. Ya. – qualitative and mathematical models.

Faizullin R. R. – discussion, final approval of the version for publication.

Authors declare that they have no conflict of interest.

All authors read and approved the final manuscript.