DOI: https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2025.4.5

УДК 539.2-022.532
ББК 22.353.2-2

ИССЛЕДОВАНИЕ АХИРАЛЬНОЙ BCN-НАНОТРУБКИ ТИПА «КРЕСЛО»

Евгения Викторовна Борознина

Кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
boroznina.evgeniya@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Семен Евгеньевич Тарабановский

Студент, кафедра судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
NMTb-221_575376@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Аннотация. В данном исследовании методом компьютерного моделирования (Hartree-Fock) изучены ахиральные BCN-нанотрубки типа «кресло» с контролируемым замещением связей C-C на B-N в углеродной матрице. Цель работы – установить зависимость энергии связи, энергии образования и ширины запрещенной зоны от количества B-N-связей. Результаты показали, что увеличение числа B-N-связей приводит к линейному снижению энергии образования на 0,47 эВ на каждую замещенную связь, а также к изменению электронной структуры, что отражается на ширине запрещенной зоны. Анализ данных выявил два характерных режима изменения ширины запрещенной зоны: первоначальный рост от –0.156 до –0.130 эВ, свидетельствующий об усилении диэлектрических свойств, и последующее криволинейное уменьшение до –0,472 эВ, указывающее на возможный переход к металлическому состоянию. Энергия связи демонстрирует криволинейную зависимость, достигая максимальных значений при 48–56 B-N-связях, что указывает на наименьшую термодинамическую устойчивость системы в этом диапазоне. Полученные данные имеют важное значение для разработки гибридных наноматериалов с заданными электронными и термодинамическими свойствами. Такие материалы перспективны для применения

© Борознина Е.В., Тарабановский С.Е., 2025

в наноэлектронике, катализе, устройствах энергозапасания и сенсорах. Исследование также подтверждает термодинамическую выгодность замещения C-C-связей на B-N, что открывает новые возможности для создания стабильных и функциональных наноструктур с контролируемыми характеристиками.

Ключевые слова: ахиральная BCN-нанотрубка, замещение бор-азот, углеродная матрица, энергия связи, энергия образования, ширина запрещенной зоны.

Введение

В данной статье рассматривались ахиральные BCN-нанотрубки типа «кресло» (armchair), обладающие высокой симметрией и стабильностью структуры. Примеры нанотрубок типа «кресло» и «зигзаг» представлены на рисунке 1. В последние годы особый интерес исследователей привлекают гибридные наноструктуры, в которых происходит частичное замещение связей C-C на B-N, что приводит к значительным изменениям физико-химических свойств материала.

Настоящее исследование было мотивировано необходимостью систематического изучения влияния степени замещения связей на ключевые энергетические характеристики: энергию связи, энергию образования и ширину запрещенной зоны. Особую актуальность этой работе придает тот факт, что, несмотря на растущий интерес к BCN-наноструктурам, количество фундаментальных исследований их электронных свойств в зависимости от состава остается ограниченным [1; 2; 3].

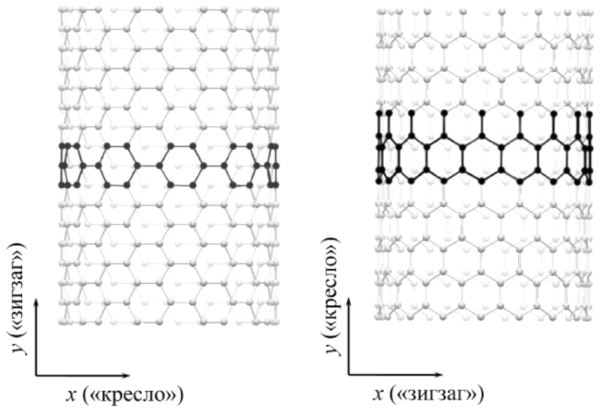
Проведенные расчеты демонстрируют, что контролируемое замещение связей C-C на B-N позволяет эффективно управлять электронной структурой материала. Варьирование концентрации B-N связей приводит к значительным изменениям зонной структуры, что открывает возможности для создания как полупроводниковых, так и металлоподобных модификаций нанотрубок [4–10]. Эти уникальные свойства, сочетающиеся с высокой химической стабильностью, делают BCN-нанотрубки перспективными материалами для применения в различных областях:

– в качестве эффективных катализаторов;
– для создания чувствительных сенсоров;
– в устройствах энергозапасания;
– в наноэлектронных компонентах.

Для исследования выбрана armchair (6,6) конфигурация углеродной нанотрубки (см. рис. 2), как наиболее стабильная структурная модификация. Моделируемая система содержала 168 атомов, включая 144 атома углерода, что соответствует 72 C-C-связям.

Моделирование BCN-нанотрубок проводили путем последовательного замещения C-C-связей на B-N-связи в исходной углеродной нанотрубке (168 атомов, включая 144 атома C). Замещение осуществляли равномерно по всей поверхности с шагом 8 связей (0, 8, 16 … 72 B-N-связей), что позволило получить серию из 10 труктур с контролируемым составом.

Рассматриваемые нанотрубки BCN представлены на рисунке 3.



а б

Рис.1. Структура УНТ типа «кресло» (а) и типа «зигзаг» (б)

В результате квантово-химических расчетов нами были рассчитаны энергии связи ($E_{св}$) и образования ($E_{обр}$) по формулам:

$$E_{обр} = \frac{E_{BCN} - (n_{C-C}E_{C-C} + n_{B-N}E_{B-N})}{N}, \quad (1)$$

$$E_{св} = \frac{E_{BCN} - \sum_i N_i E_i}{N_i} \ (i = C, B, N), \quad (2)$$

где E_{BCN} – полная энергия слоя BCN; n_{C-C} и n_{B-N} – количество связей C-C и B-N в трубке соответственно; E_{C-C} и E_{B-N} – энергия связи C-C и B-N в кластере, соответственно; N – общее количество связей C-C и B-N; E_i – энергия одного атома (C, B, N); N_i – общее число атомов (C, B, N).

E_{C-C} = –2 144,09 эВ E_B = –663,68 эВ N = 72,00

E_{B-N} = –2 205,31 эВ E_N = –1 468,33 эВ

E_C = –1017,47 эВ $N_{C,B,N}$ = 144,00

В результате, получим графики зависимости $E_{обр}$, $E_{св}$, ΔE_g от количества связей B-N (см. рис. 4–6, см. табл 2).

Анализ графика на рисунке 4 показывает, что с увеличением количества B-N-связей в BCN-нанотрубке наблюдается линейное снижение энергии образования.

Чтобы рассчитать изменение энергии образования (ΔE) при замене определенного

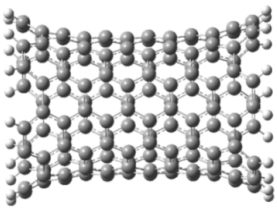
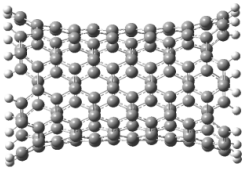
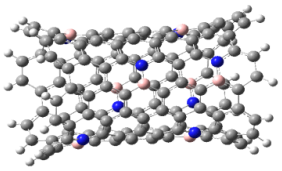


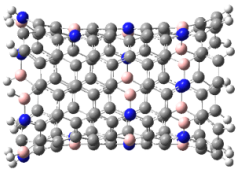
Рис. 2. Углеродная нанторубка типа armchair (6,6)



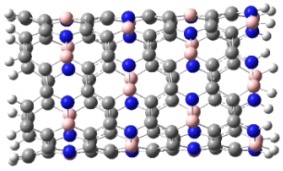
Чистая УНТ, количество B-N связей 0



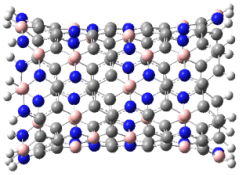
BCN-нанотрубка, количество B-N связей 8



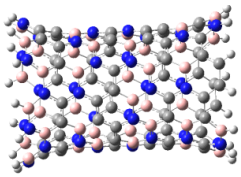
BCN-нанотрубка, количество B-N связей 16



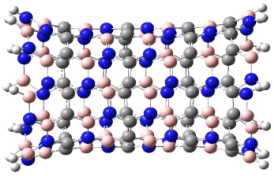
BCN-нанотрубка, количество B-N связей 24



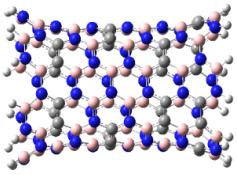
BCN-нанотрубка, количество B-N связей 32



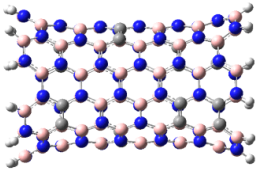
BCN-нанотрубка, количество B-N связей 40



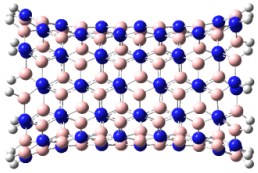
BCN-нанотрубка, количество B-N связей 48



BCN-нанотрубка, количество B-N связей 56



BCN-нанотрубка, количество B-N связей 64



BCN-нанотрубка, количество B-N связей 72

Рис. 3. Углеродные нанотрубки типа (6, 6) с замещенными B-N связями

Таблица 1

Основные электронно-энергетические характеристики исследуемых двумерных наноструктур, эВ

$N_{B\text{-}N}$	ΔEg	$E_{обр}$	$E_{св}$
0	–0,156	89,582	–9,784
8	–0,130	86,117	–9,525
16	–0,149	82,416	–9,383
24	–0,202	78,474	–9,362
32	–0,224	75,035	–9,090
40	–0,273	71,302	–8,964
48	–0,319	67,546	–8,850
56	–0,351	63,499	–8,882
64	–0,390	59,445	–8,917
72	–0,472	55,360	–8,967

Примечание. E_g – ширина запрещенной зоны; $E_{обр}$ – энергия образования; $E_{св}$ – энергия связи.

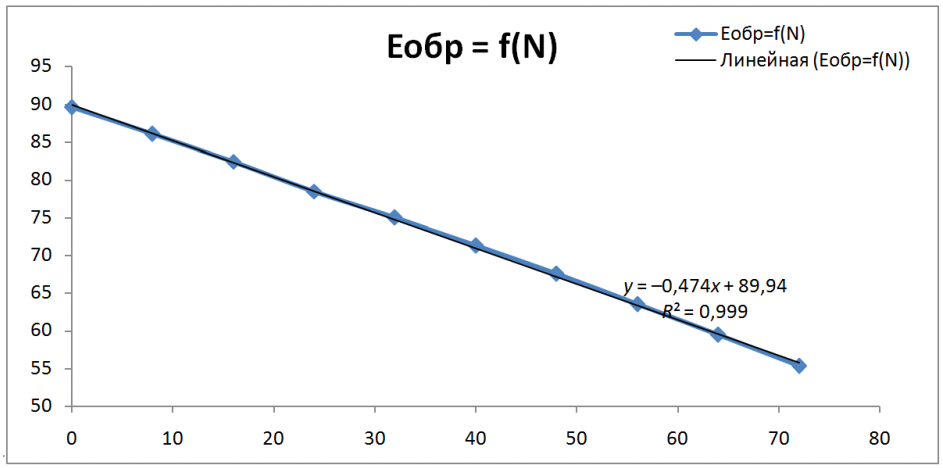


Рис. 4. Зависимость энергии образования от количества связей B-N

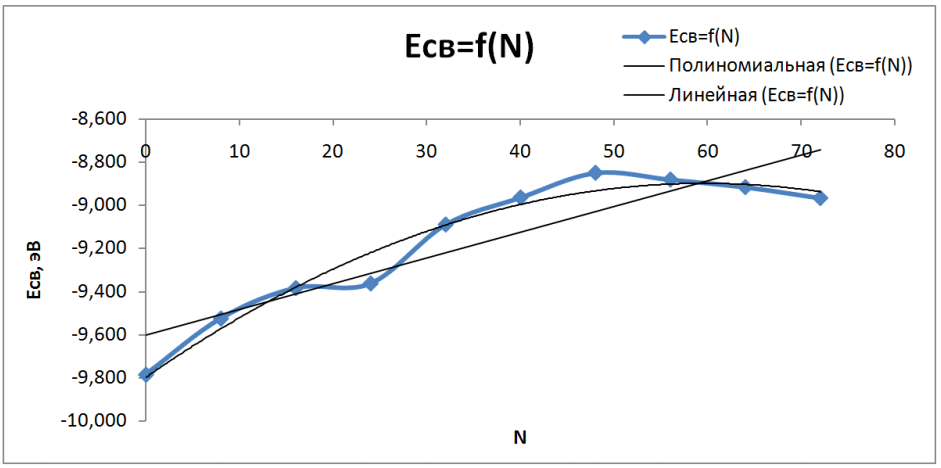


Рис. 5. Зависимость энергии связи от количества связей B-N

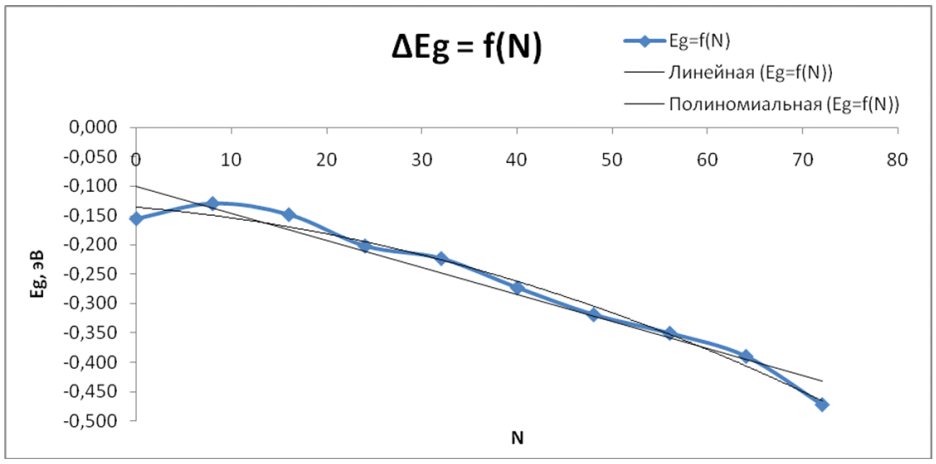


Рис. 6. Зависимость ширины запрещенной зоны от количества связей B-N

Таблица 2

Сводная таблица полученных результатов

$n_{c\text{-}c}$	$n_{b\text{-}n}$	E_{BCN}, эВ	N	N (B)	N (N)	$E_{обр}$,эВ	$E_{св}$,эВ
72,00	0,00	–147 924,82	144,00	0,00	0,00	89,58	–9,78
64,00	8,00	–148 663,97	128,00	8,00	8,00	86,12	–9,52
56,00	16,00	–149 420,17	112,00	16,00	16,00	82,42	–9,38
48,00	24,00	–150 193,67	96,00	24,00	24,00	78,47	–9,36
40,00	32,00	–150 930,97	80,00	32,00	32,00	75,04	–9,09
32,00	40,00	–151 689,45	64,00	40,00	40,00	71,30	–8,96
24,00	48,00	–152 449,58	48,00	48,00	48,00	67,55	–8,85
16,00	56,00	–153 230,62	32,00	56,00	56,00	63,50	–8,88
8,00	64,00	–154 012,22	16,00	64,00	64,00	59,45	–8,92
0,00	72,00	–154 796,04	0,00	72,00	72,00	55,36	–8,97

Примечание. $n_{C\text{-}C}$ – количество связей C-C; $n_{B\text{-}N}$ – количество сязей B-N; E_{BCN} – общая энергия трубки; N_C – число атомов углерода; N_B – число атомов бора; N_N – число атомов азота; $E_{обр}$ – энергия образования; $E_{св}$ – энергия связи.

количества связей C-C на B-N, воспользуемся формулой:

$$\Delta E = k \cdot \Delta n \,, \qquad (3)$$

где k – наклон регрессии, Δn – число замененных связей (например, 8).

Тогда, найдем наклон регрессии k по методу наименьших квадратов:

$$k = \frac{n\sum(x_i y_i) - \sum x_i \sum y_i}{n\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \,, \qquad (4)$$

где n – количество точек данных; x_i, y_i – значения переменных.

В результате получим $k = -0{,}47$ эВ/связь.

$$\Delta E = -0{,}47 \cdot 8 = -3{,}76 \text{ эВ} \,.$$

Таким образом, при замещении 8 связей C-C → B-N система стабилизируется на 3,76 эВ.

Анализ зависимости энергии образования BCN-нанотрубок от числа B-N-связей (рис. 5) выявил строгую линейную корреляцию. Метод наименьших квадратов показал, что каждая добавленная B-N-связь снижает энергию образования системы на 0.47 эВ (уравнение регрессии: $y = -0{,}47x + 89{,}58$, $R^2 = 0{,}9994$. Такая зависимость сохраняется во всем исследованном диапазоне (0–72 B-N-связи), что свидетельствует о термодинамической выгодности замещения C-C-связей на B-N.

Линейная зависимость справедлива при $n_{B\text{-}N} \leq 72$, при больших количествах возможны отклонения.

Выводы

При увеличении числа связей B-N от 0 до 72 энергия образования трубки линейно уменьшалась в интервале 90–55 эВ.

При увеличении числа связей B-N от 0 до 72 энергия связи криволинейно возрастала в интервале от –9,8 до –8,85 эВ, а в интервале от –00,85 до –0,967 эВ практически линейно уменьшалась.

При увеличении числа связей B-N от 0 до 72 ширина запрещенной зоны в интервале от –0,156 до –0,130 эВ возрастала, в интервале от –0,130 до –0,472 эВ криволинейно уменьшалась.

Анализ графика на рисунке 4 показывает, что с увеличением количества B-N-связей в BCN-нанотрубке наблюдается линейное снижение энергии образования.

Как видно из графика на рисунке 5, максимальные значения энергии связи BCN-нанотрубки наблюдаются при 48-56 B-N-связях и 16-24 C-C-связях, что указывает на наименьшую термодинамическую устойчивость системы в данном диапазоне параметров.

Зависимость ширины запрещенной зоны от числа связей B-N (см. рис. 6) демонстрирует два характерных режима. При увеличении числа связей от 0 до 72 наблюдается рост ширины запрещенной зоны от –0.156 до –0.130 эВ, что свидетельствует об усилении диэлектрических свойств системы. При дальнейшем увеличении числа связей происходит криволинейное уменьшение ширины запрещенной зоны до –0.472 эВ, указывающее на изменение электронной структуры и возможный переход к металлическому состоянию.

REFERENCES

1. Keri F., Sandberg R. *Advanced Course in Organic Chemistry. Book One.* Moscow, Khimiya Publ., 1981. 520 p.

2. Chhetri M., Maitra S., Chakraborty H., Waghmare U.V., Rao C.N.R. Superior Performance of Borocarbonitrides, $B_x C_y N_z$, as Stable, Low-Cost Metal-Free Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *Energy Environment. Sci*., 2016, vol. 9, pp. 95-101.

3. Yin Y., Chen Y. Synthesis and Growth Mechanism of BCN Nanowires. *Mater. Lett.*, 2011, vol. 65, pp. 2476-2478.

4. Bai X.D. et al. Synthesis and Field-Emission Behavior of Highly Oriented Boron Carbonitride Nanofibers. *Appl. Phys. Lett*., 2000, vol. 76, pp. 2624-2626.

5. Qin L., Yu J., Kuang S., Xiao C., Bai X. Few-Atomic-Layered Boron Carbonitride Nanosheets Prepared by Chemical Vapor Deposition. *Nanoscale*, vol. 4, pp. 120-123.

6. Iyyamperumal E., Wang S., Dai L. Vertically Aligned BCN Nanotubes with High Capacitance. *ACS Nano 6*, 2012, pp. 5259-5265.

7. Suryavanshi U. et al. Mesoporous BN and BCN Nanocages with High Surface Area and Spherical Morphology. *Phys. Chem. Chem. Phys*., 2014, vol. 16, pp. 23544-23547.

8. Zhang T., Wen G., Huang X., Zhong B., Yu H. Preparation of High Purity BCN Hollow Spheres by Pyrolyzing a Simple Polymeric Precursor. *Cryst. Eng. Comm*, 2010, vol. 12, pp. 3506-3510.

9. Vinu A. et al. Synthesis of Mesoporous BN and BCN Exhibiting Large Surface Areas via Templating Methods. *Chem. Mater*, 2005, vol. 17, pp. 5887-5890.

10. Hartree D.R. *The Calculation of Atomic Structure.* New York, John Wiley; London, Chapman & Hall, 1957.

INVESTIGATION OF ACHIRAL BCN NANOTUBES OF THE "ARMCHAIR" TYPE

Evgeniya V. Boroznina

Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor,
Department of Forensic Examination and Physical Materials Science,
Volgograd State University
boroznina.evgeniya@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Semyon E. Tarabanovsky

Student, Department of Forensic Examination and Physical Materials Science,
Volgograd State University
NMTb-221_575376@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Abstract. This study employed computer modeling (Hartree-Fock) to investigate achiral BCN nanotubes of the "armchair" type with controlled substitution of C-C bonds by B-N in a carbon matrix. The aim was to determine the dependence of binding energy, formation energy, and band gap on the number of B-N bonds. The results revealed that increasing the number of B-N bonds leads to a linear reduction in formation energy by 0.47 eV per substituted bond, alongside significant changes in electronic structure, as reflected in the band gap. The analysis identified two distinct regimes in band gap behavior: an initial increase from –0.156 to –0.130 eV, indicating enhanced dielectric properties, followed by a curvilinear decrease to –0.472 eV, suggesting a potential transition to a metallic state. The binding energy exhibited a non-linear trend, peaking at 48-56 B-N bonds, which corresponds to the least thermodynamically stable configuration. These findings are crucial for designing hybrid nanomaterials with tailored electronic and thermodynamic properties, suitable for applications in nanoelectronics, catalysis, energy storage, and sensors. The study also confirms the thermodynamic favorability of substituting C-C bonds with B-N, paving the way for the development of stable and functional nanostructures with tunable characteristics.

Key words: achiral BCN nanotube, boron-nitrogen substitution, carbon matrix, binding energy, formation energy, electronic band gap.