НАНОСИСТЕМЫ: ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА, 2010, ТОМ 1, № 1, С. 54–62

УДК 546.26

СТРУКТУРА КАРБИНОИДНЫХ НАНОТРУБОК

Е. А. Беленков[1], И. В. Шахова[1]

[1]Челябинский государственный университет, Челябинск

belenkov@csu.ru

PACS 61.46.Np, 61.48.De

Выполнен теоретический анализ возможной структуры карбиноидных слоев и нанотрубок. Рассчитана геометрически оптимизированная структура фрагментов слоев, нанотрубок и карбинофуллеренов, состоящих из карбиновых цепочек, соединённых между собой углеродными атомами в состояниях sp^2 гибридизации. Рассчитаны энергетические характеристики карбиноидных наноструктур, установлено, что нанотрубки должны образовываться из карбиноидных слоев, если число карбиновых цепочек в поперечном сечении слоя будет 7 и более.

Ключевые слова: карбин, углеродные нанотрубки, фуллерены, компьютерное моделирование, структурообразование.

1. Введение

Каркасные углеродные наноструктуры — фуллерны и нанотрубки сформированы из графеновых слоев за счет включения в них топологических дефектов [1–5]. Изгиб графенового слоя при образовании каркасных наноструктур обусловливает переход атомов графенового слоя, находящихся исходно в состоянии sp^2 гибридизации, в промежуточное $sp^{2+\delta}$ состояние [6, 7]. Модельный анализ показывает, что теоретически возможно получить каркасные углеродные наноструктуры путем сворачивания различных углеродных слоев [8, 9]. Из графеновых слоев получаются обычные нанотрубки и фуллерены (рис. 1а), а из графиновых слоев, состоящих из $sp + sp^2$ гибридизированных атомов — графиновые каркасные наноструктуры (рис. 1б) [10–12]. Теоретически исследованные графиновые нанотрубки и фуллерены состоят из sp и sp^2 атомов, количество которых сопоставимо. Вопрос о том, возможно ли формирование каркасных наноструктур, состоящих преимущественно из sp гибридизированных атомов, остается неизученным.

Изучение возможности формирования карбиновых наноструктур важно также с точки зрения описания структуры экспериментально синтезированных углеродных материалов состоящих преимущественно из sp гибридизированных атомов — так называемых карбиноидов [13]. Из-за присутствия атомов примесей и атомов углерода в состояниях гибридизации, отличных от sp, карбиноидные материалы не являются карбином в чистом виде. Первая модель карбиноидов была предложена Касаточкиным в 1967 году [14]. Она предполагала гексагонально упакованные параллельные линейные углеродные цепочки, расположенные на расстояниях 2,97Å и в 1969 году была усовершенствована Сладковым и Кудрявцевым [13, 14]. Позже для лучшего согласования с экспериментальными данными Хейман [15] предложил «петлевую» модель. Бланк с соавторами определили структуру карбина как промежуточную между графитовой и алмазной [16]. Они предположили, что атомы углерода расположены в узлах (001) графитовых плоскостей с удвоенным параметром решётки a и соединены sp^3 связями. Еще одна структурная модель предполагает, что в карбиноидах линейные sp-участки чередуются с атомами углерода, находящимися в sp^2 и sp^3 состоянии, sp^2 и sp^3 атомы изгибают цепочки, а оставшиеся свободными связи могут

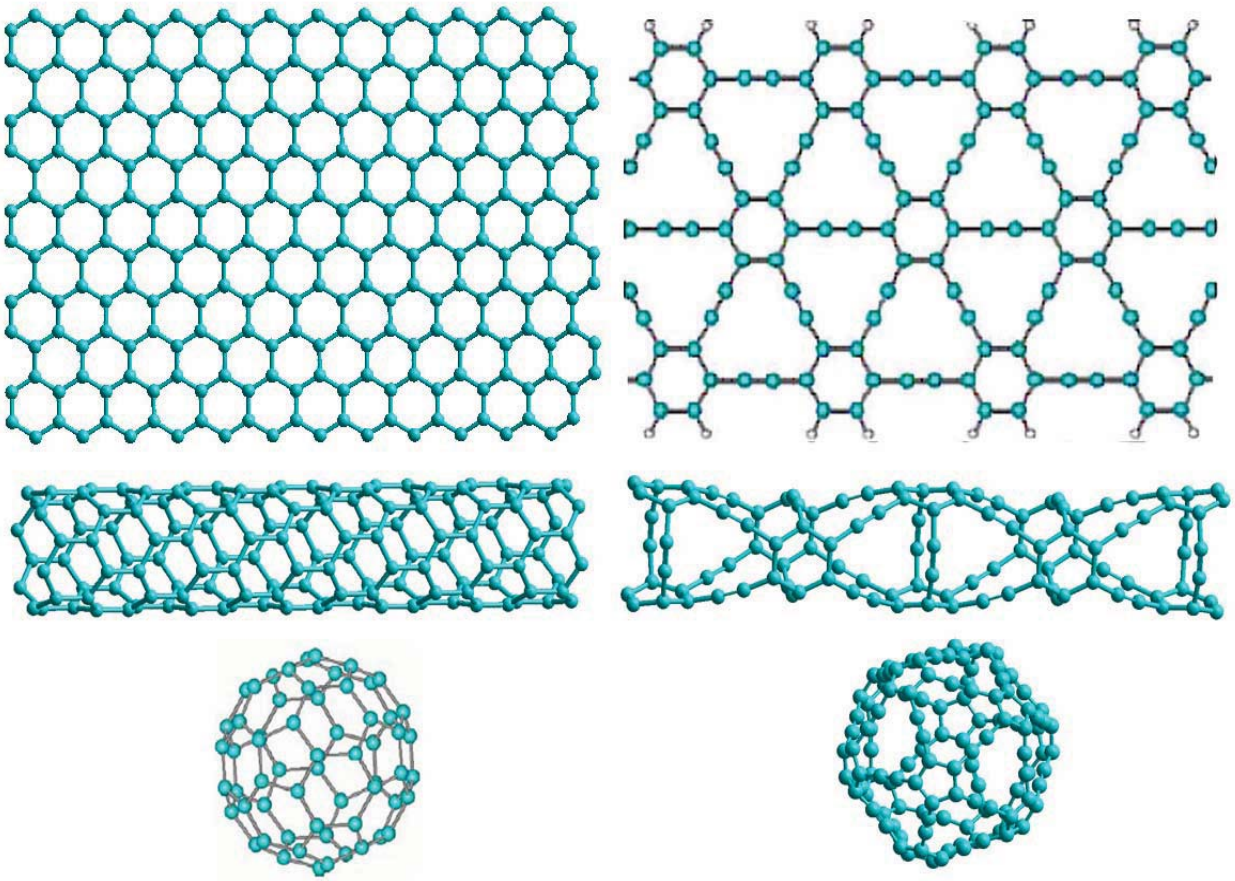

Рис. 1. а) слева — графеновый слой, углеродная нанотрубка, фуллерен; б) справа — графиновый слой, графиновая нанотрубка, графинофуллерен

быть использованы для образования межцепочечных связей или для присоединения атомов примесей. Предложенные структурные модели не могут достаточно точно описать реальную структуру карбиноидов. Возможно, это связано с тем, что в карбиноидах имеются не только цепочечные, но и каркасные наноструктуры.

Какова молекулярно-кристаллическая структура таких каркасных материалов из карбиновых цепочек остается не ясным, поэтому в данной работе были проведены модельные исследования структурных соединений карбиновых цепочек в карбиноидные нанотрубки.

2. Методика моделирования и анализ возможной структуры карбиноидных слоев и нанотрубок

Для того чтобы было возможно образование каркасных наноструктур необходимы слои, которые могут быть образованы за счет сшивок кабиновых цепочек. Сшивки между цепочками могут образовываться углеродными атомами в состояниях sp^2 и sp^3 гибридизации. Выполненный ранее анализ возможной структуры таких соединений показал, что углеродные атомы в состоянии sp^3 гибридизации могут встречаться только в карбиновых цепочках полииновой разновидности. Причем слоевые структуры на основе таких соединений сформироваться не могут [17]. Углеродные атомы в состоянии sp^2 гибридизации могут встречаться как в полииновых, так и поликумуленовых цепочках. На основе сшивки карбиновых цепочек sp^2 атомами возможно образование слоевых структур, сворачивание которых может привести к формированию карбиноидных нанотрубок [17].

Карбиноидные нанотрубки могут состоять из карбиновых цепочек полииновой или поликумуленовой разновидности, и это необходимо учитывать при их обозначении — Pi (полииновая) или Pk (поликумуленовая). Следующим параметром, который может отличать одну карбиноидную нанотрубку от другой, является число карбиновых цепочек в сечении нанотрубки, эта характеристика отображается в обозначениях нанотрубок в виде соответствующего индекса k (например, Pi_k). Еще одной структурной характеристикой различных трубок является то, как располагаются сшивки из sp^2 атомов. Возможны три основных случая расположения сшивок: (a) sp^2 атомы, сшивающие карбиновые цепочки, не образуют бензольных колец, (b) sp^2 атомы образуют отдельные гексагоны, (c) sp^2 сшивки образуют фрагменты обычных углеродных нанотрубок из нескольких гексагонов (рис. 2а,б,в). В зависимости от этого в обозначениях нанотрубок через запятую после числа цепочек ставится соответствующий индекс a, b или c.

Таким образом, трубка из шести карбиновых цепочек поликумуленового типа, соединённых гексагонами, будет обозначаться как $Pk_{6,b}$; трубка из девяти полииновых цепочек на основе фрагмента обычной нанотрубки- $Pi_{9,c}$.

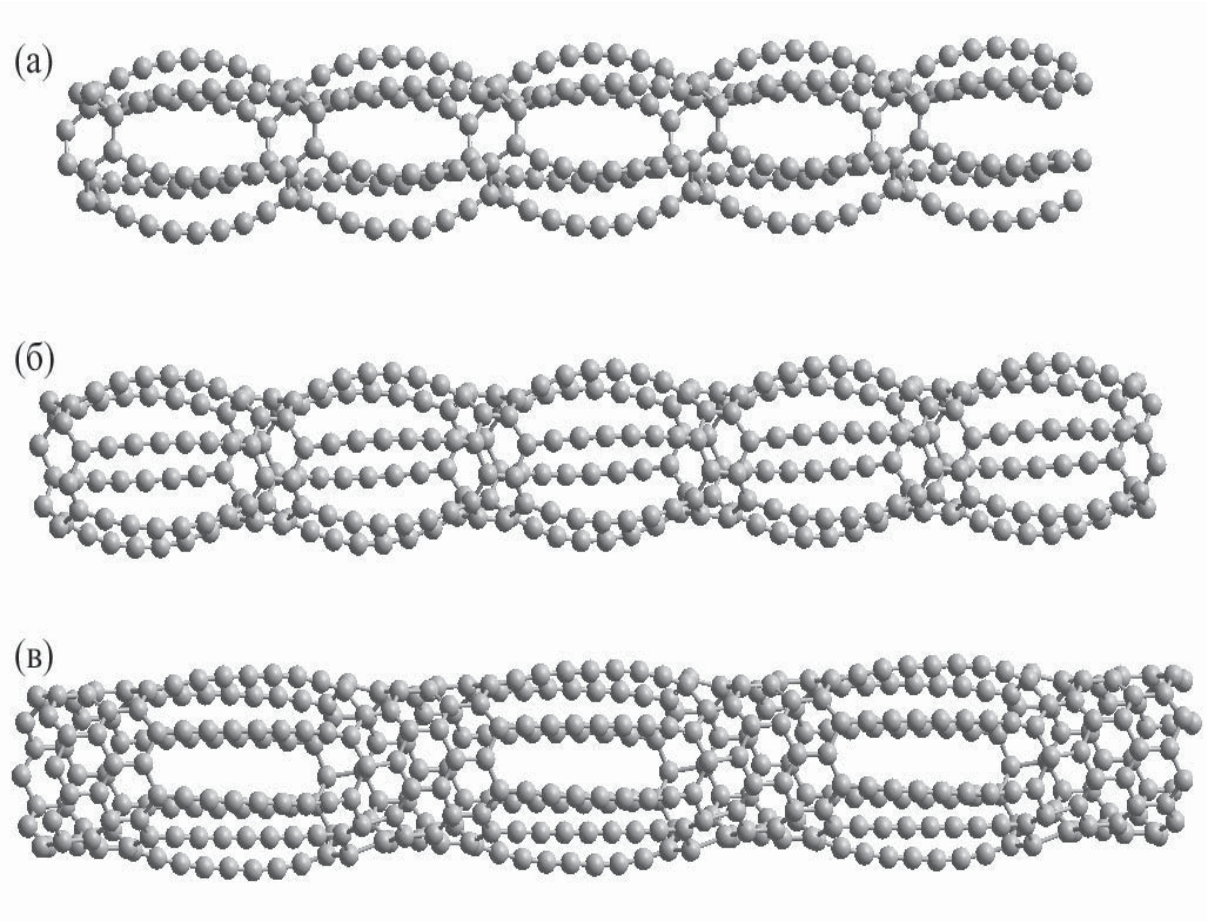

Рис. 2. Карбиноидные нанотрубки, полученные сворачиванием и сшивкой карбиноидных слоев без гексагонов (а) и с гексагонами, образующими в составе карбиноидной нанотрубки фрагменты обычной углеродной нанотрубки различной длины (б, в)

Расчет геометрически оптимизированной структуры карбиноидных слоев, фуллеренов и нанотрубок из них был выполнен методом молекулярной механики $MM+$, энергетические характеристики вычисляли полуэмпирическим квантово-механическим методом $PM3$. Из длинных карбиноидных нанотрубок и карбиноидных слоев вырезали фрагменты, являвшиеся элементарными ячейками. В выбранных фрагментах оборванные углерод-углеродные связи на концах структуры компенсировались атомами кислорода. При расчете энергий элементарных ячеек карбиноидных структур из полной энергии кластеров вычиталась энергия кислород-углеродных связей.

3. Результаты исследования

На первом этапе была рассчитана геометрически оптимизированная структура карбиноидных слоев, состоящих из карбиновых цепочек, сшитых sp^2 гибридизированными атомами углерода. Установлено, что карбиноидные слои могут быть двух основных разновидностей: слои, в которых sp^2 гибридизированные атомы образуют гексагоны (рис. 3а,в) и слои, где sp^2 атомы не образуют гексагонов (рис. 3б,г). Причем каждая из слоевых разновидностей может иметь как периодически упорядоченную (рис. 3а,б), так и не упорядоченную структуру (рис. 3в,г). Возможно также существование карбиноидных слоев со смешанной структурой (рис. 3г).

На втором этапе получали карбиноидные нанотрубки путем сворачивания карбиноидных слоев ограниченного поперечного размера и сшивки их в каркасные трубчатые структуры при помощи углеродных атомов в состоянии sp^2 гибридизации.

Особенность структуры таких нанотрубок — переменный диаметр, достигающий минимального значения в месте сшивок и увеличивающийся там, где сшивок нет.

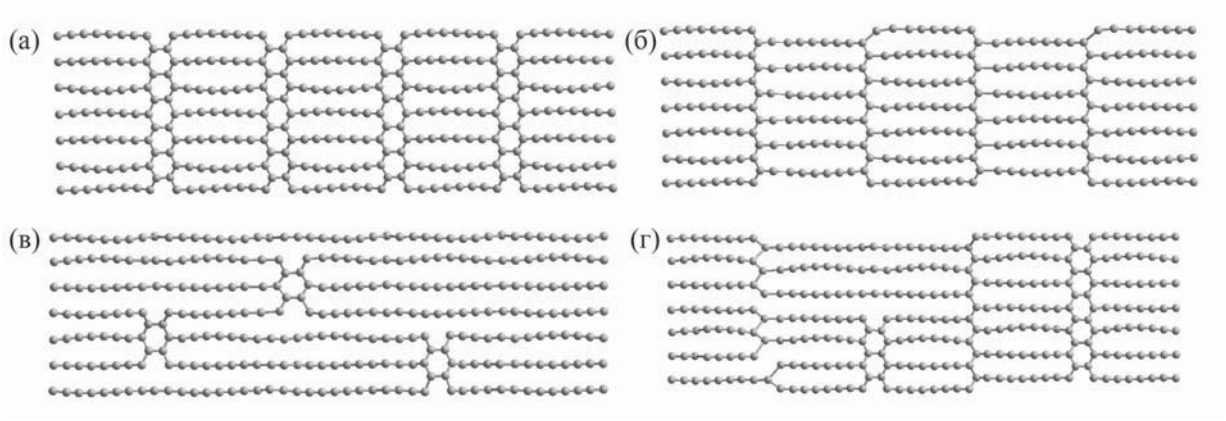

Рис. 3. Карбиноидные слои на основе поликумуленовых цепочек, сшитых а) гексагонами, образованными sp^2 атомами; б) зигзагообразными связями; в) неупорядоченными гексагонами и г) неупорядоченными смешанными связями

Длина карбиновых цепочек в карбиноидных нанотрубках может быть различной (рис. 4). Чем длиннее карбиновые цепочки, тем меньше в трубке углеродных атомов в состоянии sp^2 (если структура сшивок в трубках одинаковая). Кроме того, в трубках с более длинными цепочками наблюдается их меньший изгиб.

Карбиноидные нанотрубки могут быть различного диаметра в зависимости от ширины сворачиваемого карбиноидного слоя или от количества карбиновых цепочек в поперечном сечении нанотрубки (рис. 5).

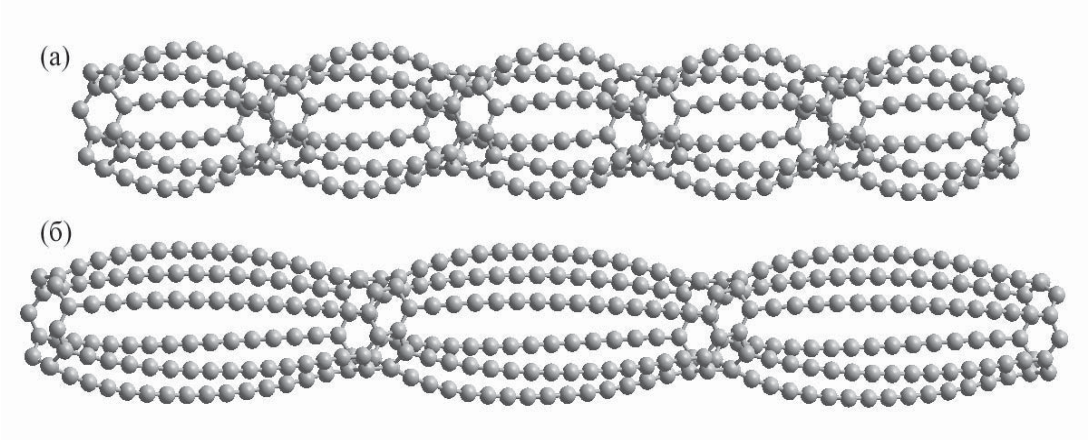

Рис. 4. Карбиноидные нанотрубки, полученные за счёт сшивки гексагонами карбиновых цепочек из 5 атомов (а) и из 14 атомов (б)

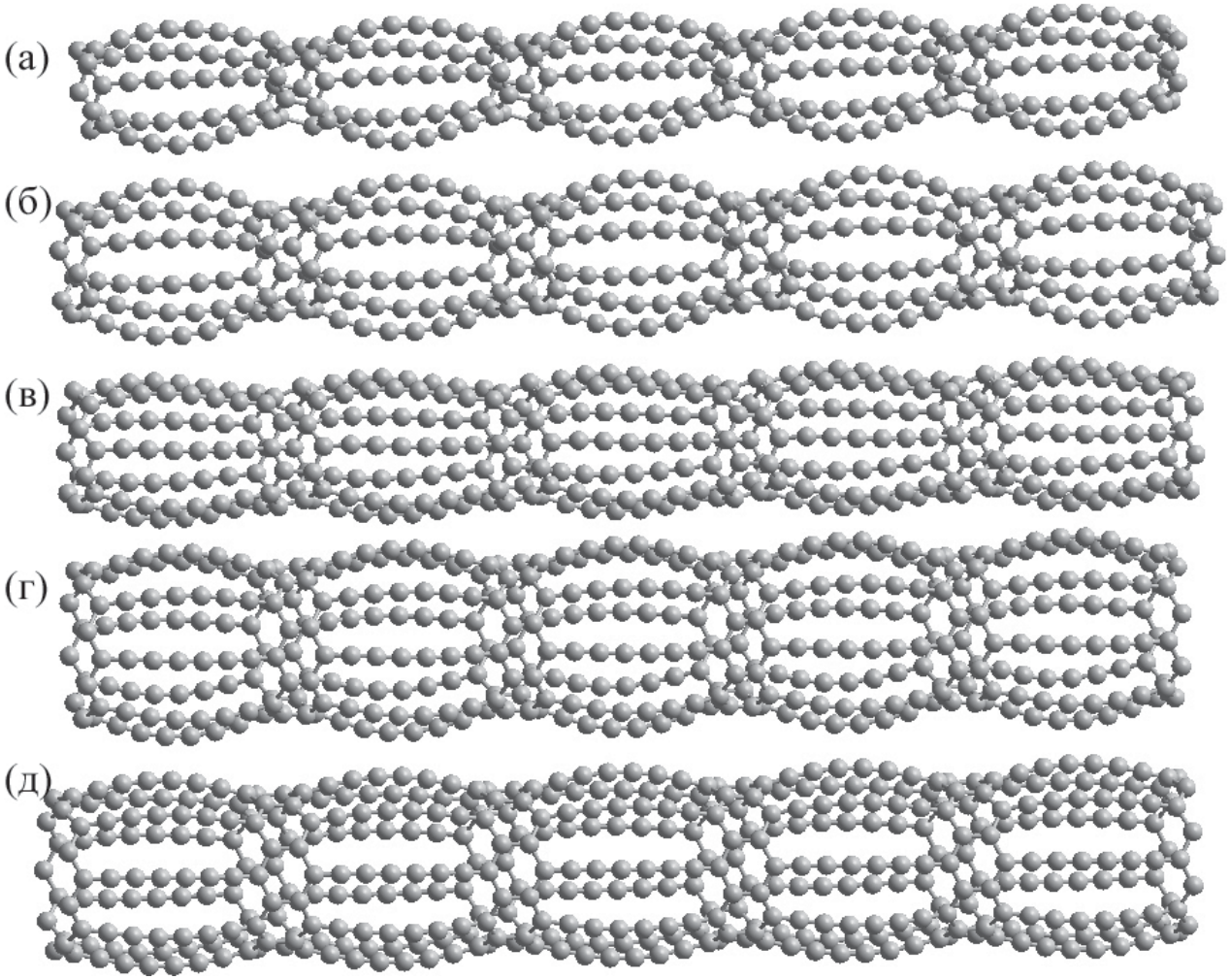

Рис. 5. Карбиноидные нанотрубки различного диаметра (содержащие от 5 (а) до 9 (д) цепочек в поперечном сечении трубки), полученные за счёт сшивки карбиновых цепочек гексагонами из sp^2 гибридизированными атомами.

Анализ возможности формирования карбиноидых нанотрубок был выполнен в результате расчета полной энергии связей элементарных ячеек карбиноидных слоев и карбиноидных нанотрубок, полученных из этих слоев. Установлено, что энергия трубок, в состав которых входит 6 и меньше карбиновых цепочек, больше, чем энергия развёрнутого листа, из которого данные трубки получены (таблица 1). В этом случае развёрнутый лист энергетически более выгоден, чем карбиновая нанотрубка. Начиная с трубок, в поперечном сечении которых содержится 7 и более карбиновых цепочек, более энергетически выгодными становятся свёрнутые трубки, по сравнению с карбиноидными слоями, т.е. энергия листа становится больше, чем энергия трубки (таблица 1). Аналогичная зависимость наблюдается и в обычных углеродных нанотрубках [18].

УНТ	Минимальный диаметр трубки, Å	Энергия связей фрагмента трубки, ккал/моль	Энергия связей фрагмента слоя, ккал/моль
$Pk_{5,b}$	4,04	-8548,24	**-8622,20**
$Pk_{6,b}$	5,03	-10914,77	**-11709,50**
$Pk_{7,b}$	5,58	**-12147,77**	-12097,78
$Pk_{8,b}$	6,50	**-14206,58**	-13830,17
$Pk_{9,b}$	7,68	**-15951,39**	-15521,18

Таблица 1. Энергетические характеристики карбиноидных нанотрубок и карбиноидных слоев, из которых они получались, вычисленные методом $PM3$ (минимальные значения энергий выделены жирным шрифтом)

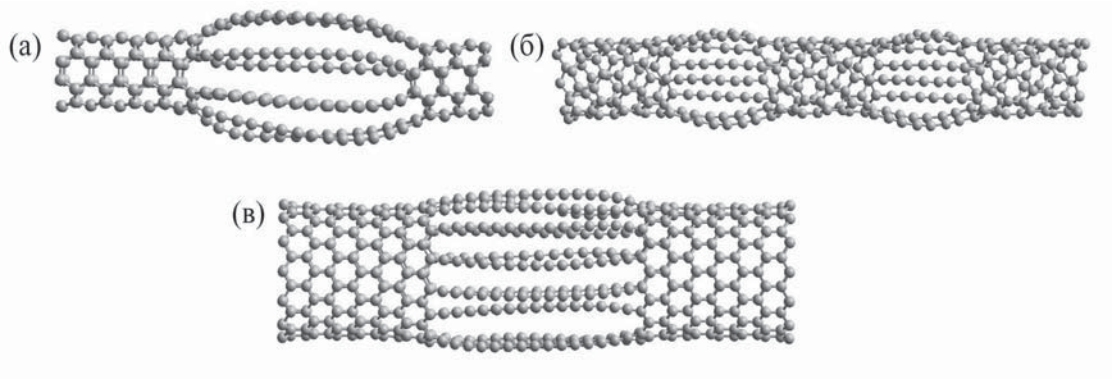

Рис. 6. Карбиноидные нанотрубки на основе (а) креслообразных, (б) хиральных, (в) зигзагообразных углеродных нанотрубок

Карбиноидные нанотрубки могут быть построены на основе креслообразных (рис. 6,а), зигзагообразных (рис. 6,в) и хиральных углеродных нанотрубок (рис. 6,б) различного диаметра.

Однослойные карбиноидные нанотрубки различных диаметров, содержащие гексагоны, могут соединяться между собой за счет замены гексагонов пентагонами в месте соединения (рис. 7).

Кроме однослойных карбиноидных нанотрубок могут существовать многослойные карбиноидные нанотрубки (рис. 8). Такие трубки получаются в результате вложения трубок меньшего диаметра в трубки большего подобно структуре матрешки. Длина фрагментов

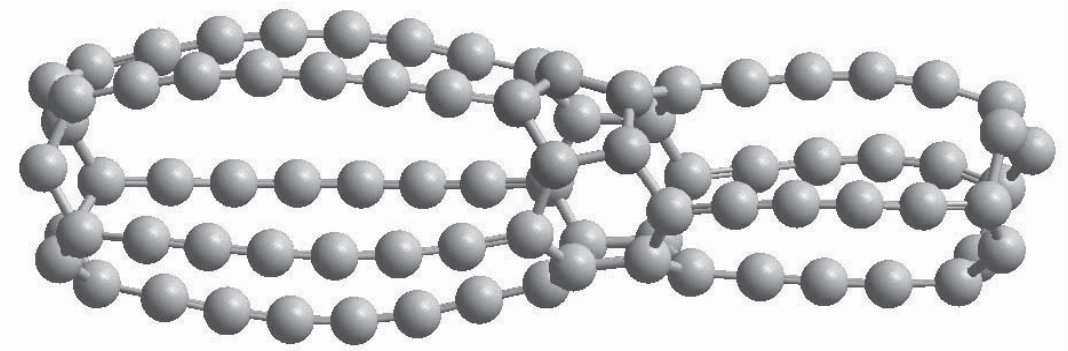

Рис. 7. Переход карбиноидной нанотрубки $Pk_{5,b}$ в $Pk_{4,b}$ за счёт замены гексагона пентагоном

карбиновых цепочек, образующих вложенные трубки, должна быть одинаковой. Расстояния между стенками вложенных трубок должны быть порядка 3.35–3.44 Å. Такие значения межтрубочных расстояний могут наблюдаться для карбиноидных нанотрубок на основе полииновых цепочек, соединённых гексагонами, если разница в количестве цепочек в поперечном сечении внутренней и внешней нанотрубки будет равна девяти.

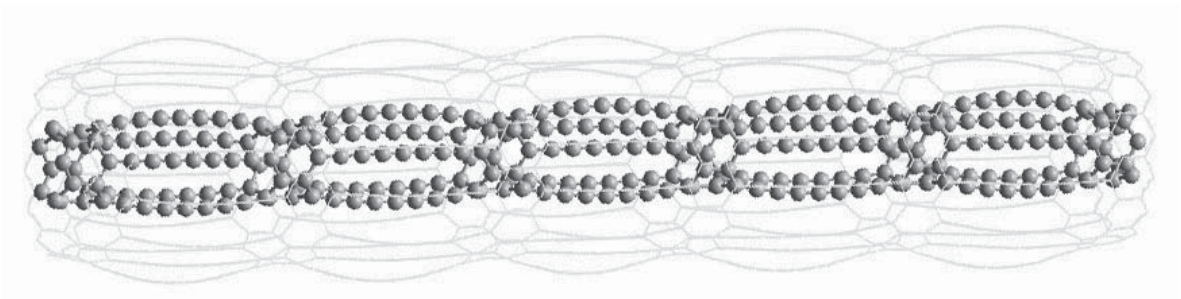

Рис. 8. Многослойная карбиноидная нанотрубка, состоящая из трубок $Pk_{5,b}$ и $Pk_{14,b}$

В результате сшивки карбиновых цепочек углеродными атомами в состоянии sp^2 гибридизации могут также образовываться карбинофуллерены. Пример простейшего карбинофуллерена состоящего из 6 карбиновых цепочек (30 sp атомов) сшитых парой гексагонов из 12 sp^2 атомов приведен на рис. 9. На основе однослойных карбиноидных нанотрубок могут формироваться жгуты с гексагональной структурой.

4. Заключение

Таким образом, в результате выполненных исследований установлена возможность существования карбиноидных нанотрубок различных типов — с периодической или непериодической структурой, содержащих или не содержащих гексагоны, на основе полииновых и/или поликумуленовых цепочек, многослойных или однослойных трубок различного диаметра и длины, на основе креслообразных, зигзагообразных и хиральных фрагментов углеродных нанотрубок, а также карбинофуллеренов. Предложен способ описания карбиноидных нанотрубок. Рассчитана геометрически оптимизированная структура фрагментов карбиноидных наноструктур, вычислены энергетические характеристики нанотрубок и соответствующих им карбиноидных слоев. Установлено, что трубки из карбиновых цепочек, содержащих в поперечном сечении 7 и более цепочек, энергетически выгоднее, чем карбиноидные листы такого же размера, из которых эти трубки были получены. Именно такие

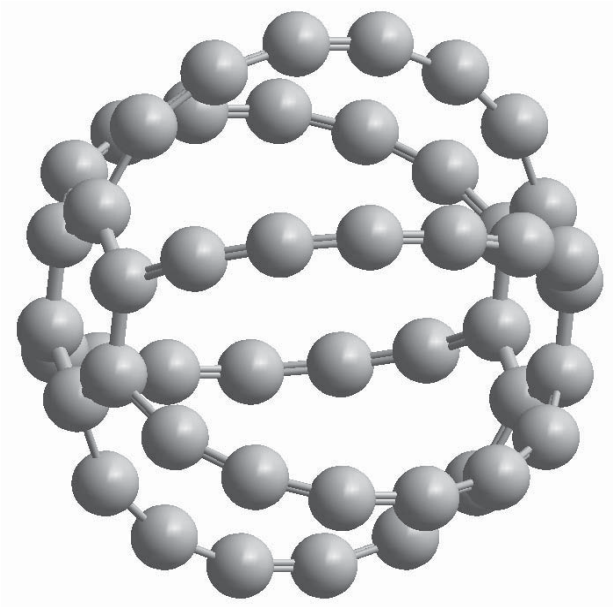

Рис. 9. Карбинофуллерен, состоящий из карбиновых цепочек поликумуленовой разновидности, сшитых sp^2 гибридизированными атомами, образующими пару гексагонов

карбиноидные нанотрубки должны устойчиво существовать и могут быть экспериментально синтезированы. Возможный экспериментальный способ синтеза карбиноидных нанотрубок – образование их при карбонизации полимерных молекул, имеющих углеродный каркас, близкий по структуре к карбиновым цепочкам.

Литература

[1] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C, Curl R.F., Smalley R.E. C60: Buckmimsterfullerene. Nature, 1985, № 318, 162-163.

[2] Крото Г. Симметрия, космос, звезды и C60. УФН, 1998, Т.168, №3, 343-358.

[3] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 1991, V.354 (6348), 56–64.

[4] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R. Carbon fibers bases on C60 and their symmetry. Phys. Rev B, 1992, 45, 6234.

[5] Беленков Е.А., Зинатулина Ю.А. Топологические дефекты графеновых слоев. Вестник ЧелГУ. Физика, 2008, №3, 32-38.

[6] Heimann R.B., Evsyukov S.E., Koga Y. Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization. Carbon, 1997, V. 35, 1654-1658.

[7] Беленков Е.А., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Екатеринбург: УрО РАН, 2008, 169 с.

[8] Baughman R.H., Eckhard H., Kertesz M. Structure and property predictions for new planar form of carbon: Layered phases containing sp^2 and sp atoms. J. Chem. Phys, 1987, V. 87, 6687.

[9] Беленков Е.А. Анализ возможной структуры новых каркасных форм углерода. Часть 1. Структура графанофуллеренов. Известия Челябинского Научного Центра, 2002, №1, 12-16.

[10] Беленков Е.А. Анализ возможной структуры новых каркасных форм углерода. Часть 2. Структура графановых нанотрубок. Известия Челябинского Научного Центра, 2002, №1, 17-21.

[11] Coluci V.R., Braga S.F., Legoas S. B . et al . Families of carbon nanotubes: Graphyne-based nanotubes, Phys. Rev. B, 2003, V. 68, 035430.

[12] Enyashin A.N., Sofronov A.A., Makurin Yu.N., Ivanovskii A.L. Mol. Struct (Theochem), 2004, V. 684, 29.

[13] Luo, W., Windl W. First principles study of the structure and stability of carbines. Carbon, 2009, Vol. 47, 367-383.

[14] Kasatochkin V.I., Korshak V.V., Kudryavtsev Yu.P., Sladkov A.M., Sterenberg I.E. On crystalline-structure of carbine. Carbon, 1973, Vol. 11, 70-72 .
[15] Heimann R.B., Kleiman J., Salansky N.M. A unified structural approach to linear carbon polytypes. Nature, 1983, Vol. 306(5939), 164–167.
[16] Blank V.D., Kulnitskiy B.A., Tatyanin Y.V., Zhigalina O.M. A new phase of carbon. Carbon, 1999, Vol. 37(4), 549-554.
[17] Шахова И.В., Беленков Е.А. Модельное исследование структуры карбиноидных материалов. Вестник ЧелГУ, 2010, 13-24.
[18] Harris P. J. F. Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the 21st Century. N. Y., 1999, 296 p.