#### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК: 546.26-162

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

### Е.А. Беленков

e-mail: belenkov@cgu.chel.su

Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 12 декабря 2001 г.

#### Введение

В углеродных материалах, состоящих из атомов углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, образуются слоистые структуры [1; 2]. Характеристикой степени упорядочения таких структур принято считать межслоевое расстояние  $d_{002}$ . Особенностью ряда углеродных материалов: коксов, углеродных волокон, частиц сажи и др. — является отличие значения межслоевого расстояния от величины, характерной для графита [1, 2]. В нанотрубках — новой разновидности углеродных материалов, открытых в начале 90-х годов, также фиксируют  $d_{002} \sim 0.34 \div 0.36$  нм, что больше 0.3354 нм — значения, наблюдаемого в структуре идеального графита [3—5]. Причину данного отличия пытаются истолковать допуская существование межслоевых атомов [6], либо с точки зрения энергетической выгодности — рассчитывая теоретически межслоевые расстояния разными методами [4, 5]. При этом не учитывается то, что нанотрубки — это замкнутые структуры, образуемые углеродными атомами, связанными прочными ковалентными связями, на порядок более сильными, чем межслоевые Ван-дер-Ваальсовские связи. Поэтому, структура многослойных нанотрубок в первую очередь должна определяться геометрическими ограничениями, налагаемыми формой отдельных трубок.

#### 1. Образование нанотрубок

Нанотрубки можно синтезировать различными способами: при термическом распылении, окислении, электролитическом синтезе, лазерном распылении и другими методами [7]. До сих пор нет единого мнения относительно механизма образования нанотрубок [8], однако модельно формирование нанотрубок можно рассмотреть как процесс сворачивания графитовой плоскости в трубку.

Нанотрубки в зависимости от ориентации ковалентных связей вдоль оси трубки характеризуются различной хиральностью которая определяется двумя индексами (*m*, *n*), задающими трансляции по осям *x* и *y* угол между которыми составляет 120° (рис. 1). Индексы задают размер слоя и направление сворачивания.



Рис. 1. Образование нанотрубок разной хиральности при сворачивании графитового слоя в направлении задаваемом индексами (*m*, *n*)

Два основных подтипа отличающихся ориентацией углерод–углеродных связей относительно оси нанотрубки получаются сворачиванием графитовой плоскости вдоль направлений, задаваемых индексами (2*j*, *j*) и (*j*, 0), где *j* = 1, 2, … Эти структуры называют zigzag и armchair конфигурациями соответственно. Ориентация ковалентных связей атомной плоскости вдоль оси нанотрубки для этих структур аналогична ориентации связей вдоль оси углеродных волокон, получаемых из полиакрилонитрила и гидратцеллюлозы (ПАН– и ГТЦ–структуры) [9]. Степень хиральности нанотрубок удобно определять в виде числа:

$$k = \frac{n}{m},\tag{1}$$

область определения данного параметра от 0 до 0,5. Допуская, что связи между атомами имеют постоянную длину *a* = 0,1422 нм и что нанотрубку можно получить путем сворачивания плоскости, к которой жестко «пришиты» связи между атомами, т. е. они изгибаются вместе с ней по поверхности цилиндра. В этом случае диаметр нанотрубок можно найти по формуле [1]:

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 - mn} \frac{\sqrt{3a}}{\pi} \,. \tag{2}$$

Тогда межтрубочное расстояние между вложенными нанотрубками одинаковой хиральности будет:

$$d_{002} = \frac{\sqrt{3a}}{2\pi} j'' - j' j \sqrt{1 - k + k^2} , \qquad (3)$$

где j' и j'' — количество периодических трансляций вдоль направления, задаваемого индексами (m, n), для внутренней и внешней трубок соответственно. Вводя обозначение f = j'' - j', где f = 1, 2, ... получаем, что межтрубочное расстояние для многослойных нанотрубок являются функцией степени хиральности и параметра f. Так как значения межслоевых расстояний в углеродных материалах лежат в интервале от 0,3354 до 0,36 нм, величина f должна быть таковой, чтобы это условие выполнялось. Путем компьютерного перебора различных значений индексов задающих хиральность нанотрубок в диапазоне от 1 до 10000, установлено, что существует всего 16 значений k для которых при f = 1 межтрубочное расстояние не превышает 0,36 нм.

Из этих решений полностью условию попадания в диапазон характерный для углеродных материалов удовлетворяют только пять случаев (табл.1). Таким образом, образование многослойных нанотрубок одинаковой хиральности возможно только для k = 0 и 0,5 (ГТЦ и ПАН–структуры соответственно), а также еще в трех случаях k = 0,2,0,3 и 0,4. Межтрубочные расстояния в таких трубках являются константам и превышают 0,3354 нм — величину межслоевого расстояния характерную для графита.

Таблица 1

Индексы нанотрубок, из которых возможно образование многослойных нанотрубок одинаковой хиральности и межтрубочное расстояние *d*<sub>002</sub> в соответствующих многослойных нанотрубках

	Nº	т	n	<i>k</i> = <i>n</i> / <i>m</i>	$\Delta d_{002}$ , нм (f = 1)	<b>d</b> <sub>002</sub> , нм	f
	1	1	0	0	0,03920	0,35280	9
	2	2	1	0,5	0,06790	0,33948	5
	3	5	1	0,2	0,17964	0,35927	2
	4	5	2	0,4	0,17087	0,34174	2
	5	10	3	0,3	0,34842	0,34842	1

Если многослойная трубка составлена из трубок различной хиральности, то межтрубочное расстояние  $d_{002}$  не является константой (табл. 2). Однако и в этом случае оно больше значения характерного для графита и варьируется в достаточно широком интервале. Причем интервал в котором изменяется значение межтрубочного расстояния зависит от того какая трубка взята в качестве исходной (табл. 3).

Таблица 2

#### Возможные структуры многослойных нанотрубок, составленных из нанотрубок разной хиральности (первая нанотрубка с ПАН — структурой хиральность *k* = 0,5)

Nº	m	n	<i>k</i> = <i>n</i> / <i>m</i>	<i>D</i> , нм	<b>d</b> <sub>002</sub> , нм
1	4	2	0,50000	0,35062	—
2	13	1	0,07692	1,02223	0,33580
3	21	6	0,28571	1,71231	0,34504
4	30	5	0,16667	2,38448	0,33608
5	36	15	0,41667	3,05765	0,33658
6	47	8	0,17021	3,73786	0,34010
7	55	12	0,21818	4,41351	0,33782
8	59	27	0,45763	5,08703	0,33676
9	71	19	0,26761	5,76236	0,33767
10	82	3	0,03659	6,43321	0,33542
11	84	34	0,40476	7,10473	0,33576
12	99	6	0,06061	7,77597	0,33562

Таблица 3

## Диапазон изменения межтрубочного расстояния *d*<sub>002</sub> в многослойных нанотрубках, состоящих из 20 слоев

	Параметры	первой нанотр	d <sub>002</sub> (min), нм	<i>d</i> <sub>002</sub> (max), нм	
m n		k =n/m			<i>D</i> , нм
5	0	0	0,35062	0,33541	0,33730
10	0	0	0,78401	0,33548	0,34032
15	0	0	1,17602	0,33553	0,34378
20	0	0	1,56803	0,33540	0,33852
4	2	0,5	0,35062	0,33542	0,34504
8	4	0,5	0,70124	0,33549	0,34402
10	5	0,5	0,87655	0,33540	0,34280
12	6	0,5	1,05186	0,33542	0,33801

Однако приближение изогнутых связей допустимо лишь в первом приближении, на самом деле связи остаются прямыми. В этом случае нанотрубки будут представлять собой в сечении, перпендикулярном их оси, многогранники, вписанные в окружности. Тогда, например, для нанотрубок хиральности 0 диаметры окружностей можно найти по формуле:

$$D_{k=0} = \frac{\sqrt{3}a}{2\sin\left|\frac{\pi}{12j}\right|}.$$
(4)

Соответствующие межтрубочные расстояния будут:

$$d_{002\_k=0} = 0,25\sqrt{3}a \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 1\\ \frac{\pi}{2(j'+9)} \end{bmatrix} - \frac{1}{\sin\left[\frac{\pi}{2(j'+9)}\right]}.$$
 (5)

Их величина соответствует значениям, получаемым по формуле (3) лишь при больших j' > 30, в области малых значений j' межтрубочные расстояния меньше предсказываемого в приближении изогнутых связей. Диапазон изменения  $d_{002}$  от 0,345 до 0,3528 нм. Аналогичные результаты получаются и для других типов многослойных нанотрубок.

#### 2. Анализ межтрубочных взаимодействий

Таким образом, межтрубочные расстояния определяются геометрией формирующихся трубок и имеют значения, отличные от межслоевых расстояний характерных для графита. Однако взаимное пространственное расположение вложенных нанотрубок определяется еще двумя параметрами, характеризующими относительный сдвиг и разворот трубок. Исследовать энергетически выгодные значения этих параметров можно методом атом–атомного потенциала, находя энергию Ван–дер–Ваальсовского взаимодействия двух вложенных трубок и допуская, что каждый из атомов вложенной трубки взаимодействует с каждым атомом внешней трубки с энергией

$$\boldsymbol{E} = -\boldsymbol{A}\boldsymbol{r}^{-\boldsymbol{6}} + \boldsymbol{B} \exp\left(-\alpha \boldsymbol{r}\right), \tag{6}$$

где *r* — расстояние между атомами. Коэффициенты уравнения *A*, *B* и α, определяемые эмпирически достаточно точно, задают силы межмолекулярного взаимодействия в системе углерод– углерод [8].

Моделирование было выполнено для вложенных нанотрубок одинаковой хиральности (k = 0 и k = 0,5). Расчет заключался в поиске удельной энергии Ван–дер–Ваальсовских связей, приходящейся на элементарную ячейку внутренней нанотрубки. Быстрое убывание энергии взаимодействия с увеличением расстояния позволило ограничиться расчетами энергии взаимодействия фрагментов трубок конечного размера. Так как межтрубочное расстояние является величиной постоянной, зависящей только от их диаметра, то изменение энергии прослеживалось в зависимости от их относительного сдвига вдоль оси трубок на расстояния от 0 до 1 периода трансляции С:

$$C_{k=0,5} = \sqrt{3}a, \quad C_{k=0} = 3a,$$
 (7)

с шагом *C*/10, а также в зависимости от угла относительного разворота  $\varphi$ . Угол  $\varphi$  изменялся от 0 до 2 $\theta$  (угол, при котором относительный разворот энергетических картин снова становился эквивалентен нулевому повороту  $\theta = 360^{\circ} / j''$ ) с шагом в 2 градуса. Расчеты были выполнены для j' от 2 до 100. Полученные данные представляли в виде энергетических картин, примеры которых приведены на рис. 2 и 3. В результате выполненных модельных расчетов установлено, что при относительных сдвигах и разворотах вложенных трубок энергия взаимодействия изменяется незначительно (< 1 %). Возможны практически безактивационные относительные смещения вложенных нанотрубок. Для нанотрубок с ПАН–структурой k = 0,5 это сдвиги вдоль оси

трубки (рис. 2), а для нанотрубок с ГТЦ–струтурой k = 0 — повороты (рис. 3). Таким образом, относительное расположение вложенных нанотрубок произвольно — трехмерная упорядоченность расположения углеродных атомов отсутствует. По–видимому, именно этим обусловлено подобие рентгенограмм многослойных нанотрубок рентгенограммам турбостратного углерода, для которого характерно наличие упорядоченного расположения углеродных атомов в слоях и отсутствие порядка во взаимном расположении слоев. Однако в случае нанотрубок отличие межтрубочного расстояния  $d_{002}$  от характерного для графита обусловлено геометрией слоев, скрученных в трубки, а не минимумом энергии межслоевого взаимодействия как в случае мелкодисперсного углерода или углеродных волокон [9, 11—12].



Рис. 2. Изменение удельной энергии связи двух вложенных нанотрубок, хиральности *k* = 0,5, диаметром 0,679 и 1,358 нм в зависимости от относительного сдвига вдоль оси трубки Y и относительного поворота  $\phi$ 

Энергия связи: 1— –66261 Дж/моль; 2— –66257 Дж/моль; 3— –66253 Дж/моль; 4— –66249 Дж/моль; 5— –66245 Дж/моль; 6— –66265 Дж/моль



Рис. 3. Изменение удельной энергии связи двух вложенных нанотрубок хиральности *k* = 0, диаметром 0,392 и 1,0976 нм в зависимости от относительного сдвига вдоль оси трубки Y и относительного поворота  $\phi$ 

Энергия связи: 1— –56127 Дж/моль; 2— –56161 Дж/моль; 3— –56195 Дж/моль; 4— –56229 Дж/моль; 5— –56263 Дж/моль

#### Выводы

Возможно, лишь пять типов многослойных нанотрубок, составленных из трубок одинаковой хиральности. Хиральности трубок соответствующих этим типам — 0, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5. Межтрубочное расстояние  $d_{002}$  в таких многослойных углеродных нанотрубках имеют значения 0,3528, 0,35927, 0,34842, 0,34174, 0,33948 нм соответственно.

В результате геометрических ограничений межтрубочные расстояния в многослойных нанотрубках, составленных из трубок разной хиральности варьируются в широком интервале (от 0,3354 до 0,345 нм) и превышают значение межслоевого расстояния характерное для графита.

При относительных сдвигах и разворотах вложенных нанотрубок изменение энергии связи незначительно, что обуславливает отсутствие трехмерной упорядоченности во взаимном расположении вложенных нанотрубок и подобие структуры многослойных нанотрубок структуре турбостратного углерода.

#### Список литературы

- 1. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. М.: Металлургия, 1990. 336 с.
- 2. Iwashita N., Inagaki M. // Carbon. 1993. Vol. 31, No 7. P. 1107—1113.
- 3. Monthioux M., Lavin J.G. // Carbon. 1994. Vol. 32, No 2. P. 335—339.
- Miki–Yoshida M., Castillo R., Ramos S., Rendon L., Tehuacanero S., Zou B. S., Jose–Yacaman M. // Carbon. — 1994. — Vol. 32, No 2. — P. 231—238.
- Tanaka K., Aoki H., Ago H., Yamabe T. and Okahara K. // Carbon. 1997. Vol. 35, No 1. P. 121—125.
- 6. Lachter J.B., Bragg R.H. // Physical Review B. 1986. Vol. 33, No 12. P. 8903—8905.
- 7. Елецкий А.В. // УФН. 1997. Т. 167, № 9. С. 945—972.
- 8. Лозовик Ю.Е., Попов А.М // УФН. 1997. Т. 167, № 7. С. 751—774.
- 9. Беленков Е.А. // Вестник Челябинского университета. Физика. 1998. № 1. С. 42—53.
- 10. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
- 11. Беленков Е.А., Шейнкман А.И. // Известия вузов. Физика. 1991. № 10. С. 67—69.
- 12. Беленков Е.А. // Известия Челябинского Научного Центра. 2000. № 2. С. 42—49.