### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 546.26

# СТРУКТУРА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, СОДЕРЖАЩИХ ЦЕПОЧКИ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ АТОМОВ

# E.A. Беленков, Ф.К. Шабиев e-mail: belenkov@csu.ru

Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 22 декабря 2005 г.

### Введение

Одномерные структуры обладают уникальными свойствами отличными от свойств двух– и трехмерных структур [1—3]. Однако получение одномерных цепочечных структур и исследование их свойств затруднено, т.к. цепочки атомов не устойчивы и быстро трансформируются в кластеры или кольцевые и каркасные структуры [4, 5]. Добиться устойчивости атомных цепочек можно, если стабилизировать их структуру внешним воздействием, например, поместив их внутрь углеродных нанотрубок (УНТ).

Наиболее вероятным представляется формирование атомных цепочек из атомов элементов, которые образуют прочные ковалентные межатомные связи — и в первую очередь из углеродных атомов. Углеродные — карбиновые цепочки, обнаруживаются экспериментально, но обычно они неустойчивы, и трансформируются в гофрированные и кольцевые структуры [5, 6]. Получить линейные карбиновые цепочки возможно, поместив их внутрь углеродных нанотрубок. В работах [7, 8] удалось случайно синтезировать многослойные нанотрубки, в центре которой содержалась карбиновая цепочка. Для того, чтобы синтезировать такие структуры целенаправленно и в количестве достаточном для экспериментального исследования их свойств необходимо понимание механизма, как и в каких условиях, происходит формирование карбиновой цепочки в нанотрубке. Понять механизм формирования можно, выполнив компьютерное моделирование углеродных нанотрубок содержащих карбиновые цепочки, что составило цель данной работы.

#### 1. Структурная модель и методика моделирования

Модельно углеродные нанотрубки могут быть получены путем сворачивания графенового листа, бесконечной длинны и конечной ширины, так что, размеры листа и направление скручивания задаются парой индексов (*n*,*m*) [9, 10]. Получаемые в результате нанотрубки имеют различную структуру и свойства [9—11], поэтому в качестве модели для расчетов были взяты углеродные нанотрубки трех основных структурных разновидностей — зигзагообразные (*n*, 0), креслообразные (*n*, *n*) и произвольной хиральности (*n*, *m*) (*n*≠*m*, *n*≠0). Причем углеродные нанотрубки были открыты с обоих концов либо с одного конца. Всего было исследовано 22 нанотрубки различных структурных разновидностей (табл. 1). Оборванные углерод–углеродные связи на концах углеродных нанотрубок были скомпенсированы присоединением атомов водорода. Диаметр зигзагообразных нанотрубок изменялся от 0,26 нм, для нанотрубки (3,0), до 0,93 нм для нанотрубки (12,0); креслообразных углеродных нанотрубок изменялся от 0,26 нм, для нанотрубки изменялся от 0,36 нм для нанотрубки (4,1) до 0,91 нм для нанотрубки (6,7). Длина фрагментов

углеродных нанотрубок составляла от 1,09 до 2,82 нм. Закрытые концы нанотрубок представляли собой половинки фуллеренов С<sub>16</sub> для нанотрубки (4,0); С<sub>20</sub> для нанотрубки (5,0); С<sub>24</sub> для нанотрубки (6,0); С<sub>60</sub> для углеродных нанотрубок (8,0), (9,0) и (5,5).

В качестве включений, которые могли содержаться в нанотрубках, использовались отдельные углеродные атомы C, а также цепочки углеродных атомов полииновой структуры. В атомных цепочках полииновой структуры наблюдается чередование одинарных и тройных связей между углеродными атомами (≡C–C≡C–C≡) [6, 12]. Количество углеродных атомов в цепочках варьировалось от 8 до 12 атомов. Оборванные углерод–углеродные связи на концах карбиновых цепочек были скомпенсированы атомами водорода.

Оптимизация геометрической структуры углеродных наотрубок была выполнена методом молекулярной механики MM+ [13], для расчета структуры углеродных цепочек использовался полуэмпирический квантово-механический метод MOPAC [14]. На первом этапе отдельно рассчитывалась структура углеродных нанотрубок и углеродных цепочек. На втором этапе рассчитывалась оптимальная структура нанотрубок, содержащих углеродные цепочки или отдельные углеродные атомы. При расчетах атомы и цепочки располагали на оси углеродной нанотрубки, ориентация цепочек была параллельно оси. Их положение относительно открытой нанотрубки определялось параметром X, который задавал расстояние от центра нанотрубки до середины цепочки (рис.1.а) или отдельного атома. В случае углеродной нанотрубки, один конец которой был закрыт, параметр X задавал расстояние от закрытого конца до атома (рис.1.б) до середины углеродной цепочки. Так что, параметр  $X_0$  это начальное положение (до расчета), параметр  $X_k$  это конечное положение (после расчетов), а параметр  $\Delta X = X_k - X_0$  это сдвиг (рис.1).



Рис. 1.Схема задания относительного положения карбиновых цепочек и отдельных углеродных атомов относительно:

а — углеродных нанотрубок с открытыми концами; б — нанотрубок один из концов которых закрыт

В процессе моделирования определялись также энергетические характеристики рассчитываемых структур. Расчеты были проведены методом молекулярной механики ММ+ и методом Хюккеля [15]. Методом молекулярной механики была найдены энергии взаимодействия углеродных нанотрубок с цепочками и атомами *E*<sub>в</sub>. Эти энергии были вычислены как разница полных энергий взаимодействия, находимых методом ММ+, при положении включений внутри и вне нанотрубок. Кроме того методом Хюккеля были вычислены полные энергии взаимодействия *E*<sub>п</sub>. Для сопоставления различных структур вычислялись удельные энергии *E*<sub>у</sub>, которые находились как *E*<sub>п</sub> деленное на количество атомов в структуре.

#### 2. Результаты модельных расчетов

Расчеты взаимодействия углеродных цепочек с нанотрубками диаметром менее 0,69 нм, выполненные методом ММ+, показали, что наиболее энергетически выгодным является положение цепочки вне углеродной нанотрубки (табл. 1). Данная закономерность наблюдается для нанотрубок любой хиральности. Энергия взаимодействия монотонно уменьшается при увеличении диаметра нанотрубки от 0,33 до 0,63 нм. Причем при стремлении диаметра нанотрубки к 0,68 нм энергия взаимодействия к нулю. Для нанотрубок диаметром менее 0,69 нм энергетически выгодным оказывается положение карбиновой цепочки вне нанотрубки, поэтому цепочка, помещенная в нанотрубку, выталкивается. Данный процесс характеризуется зависимостью сдвига ∆Х от начального положения углеродной цепочки (рис. 2,*a*). При любом начальном положении цепочки внутри углеродной нанотрубки происходит беспрепятственный сдвиг цепочки в конечное положение, при котором она оказывается вне углеродной нанотрубки, на расстоянии порядка 3...4 Å от ее конца. Расчеты, выполненные методом Хюккеля, подтверждают результаты, полученные методом ММ+ — положение цепочки вне нанотрубки более выгодно, чем внутреннее (рис. 2,*б*).

Таблица 1

## Характеристики взаимодействия углеродной цепочки и отдельного атома углерода с нанотрубками различных диаметров и хиральностей (метод MM+)

УНТ ( <i>n</i> , <i>m</i> )	Диаметр УНТ, нм	Хиральность	Карбиновые цепочки		Отдельный атом углерода	
			<i>Е</i> в, ккал/моль	положение включений	<i>Е</i> <sub>в</sub> , ккал/моль	положение включений
(4,0)	0,33	zigzag	6792,79	вне УНТ	715,83	вне УНТ
(5,0)	0,39		2870,12		234,95	
(6,0)	0,47		1003,87		30,76	
(7,0)	0,55		257,76		26,06	
(8,0)	0,63		15,12		1,28	
(9,0)	0,70		-49,55	внутри УНТ	-5,16	внутри УНТ
(10,0)	0,78		-54,46		-5,59	
(11,0)	0,86		-45,46		-4,77	
(12,0)	0,93		-34,62		-3,68	
(3,3)	0,40	armchair	2334,89	вне УНТ	234,00	вне УНТ
(4,4)	0,56		432,00		28,3	
(5,5)	0,69		-33,15	внутри УНТ	-4,06	- внутри УНТ
(6,6)	0,81		-40,04		-5,43	
(7,7)	0,96		-26,02		-3,66	
(8,8)	1,10		-15,82		-2,17	
(4,1)	0,39	chiral	2439,06	вне УНТ	314,85	вне УНТ
(4,2)	0,43		791,17		81,36	
(7,1)	0,57		48,23		5,77	
(6,3)	0,62		12,58		1,36	
(9,1)	0,75		-34,64	внутри УНТ	-4,21	
(10,1)	0,82		-37,14		-3,91	
(6,7)	0,90		-32,42		-3,43	

При увеличении диаметра нанотрубок до 0,69 нм и более, как показывают расчеты, выполненные методом MM+, выталкивание углеродной цепочки прекращается, наиболее энергетически выгодным становится положение углеродные цепочки внутри нанотрубки (табл. 1, рис. 2, *a*, *б*). Такая особенность взаимодействия цепочки наблюдается для углеродной нанотрубки любой хиральности. Абсолютное значение энергий взаимодействия карбиновой цепочки с нанотрубкой не велико и в 5...10 раз меньше чем для нанотрубок малого диаметра. Это свидетельствует о том, что энергетически внутренне и внешнее положение цепочки отличаются не значительно. Поэтому, не смотря на то, что внутреннее положение цепочки энергетически более выгодно, полного втягивания цепочки в нанотрубку, при моделировании методом MM+, не происходит (рис. 2,*a*). Расчеты выполненные методом Хюккеля, также показывают что разница в энергиях  $E_y$  для внешнего и внутреннего положения карбиновой цепочки не значительна — от 0,02 %  $E_y$ 

и менее, причем эта разница уменьшается с ростом диаметра нанотрубок, стремясь к нулю (рис. 2,*б*). Таким образом, из нанотрубки диаметра более 0,69 нм карбиновая цепочка не выталкивается, но и не втягивается. Следовательно, синтезировать нанотрубки заполненные карбиновыми цепочками путем перемещения целых цепочек затруднительно. Однако, можно пред-

27

ложить другой путь синтеза таких структур — последовательным поатомным заполнением углеродных нанотрубок. Насколько возможен такой путь синтеза, можно оценить, выполнив дополнительные модельные расчеты.



Рис. 2. Зависимости параметров взаимодействий углеродных нанотрубок с карбиновыми цепочками и отдельными углеродными атомами от относительного положения *X*:

а — сдвига карбиновых цепочек  $\Delta X$  для УНТ диаметром 1 — 0,33 нм, 2 — 0,47 нм, 3 — 0,70 нм; б — удельной энергии взаимодействия карбиновых цепочек  $E_y$  с УНТ диаметром 1 — 0,33 нм, 2 — 0,47 нм, 3 — 0,70 нм, 4 — 0,78 нм; в — удельной энергии связей отдельных углеродных атомов  $E_y$  с УНТ (5,0) диаметром — 0,39 нм; г — удельной энергии связей отдельных углеродных атомов  $E_y$  с УНТ (5,0) диаметром — 0,39 нм; г — удельной энергии связей отдельных отдельных атомов  $E_y$  с УНТ диаметром 1 — 0,33 нм, 2 — 0,39 нм, 3 — 0,47 нм, 4 — 0,55 нм, 5 — 0,70 нм, 6 — 0,78 нм.

Расчеты, проведенные для взаимодействия нанотрубок с атомами углерода, методом ММ+, показали, что характер взаимодействия отдельного атома с нанотрубками малого диаметра подобен закономерностям взаимодействия цепочек с нанотрубками. Для нанотрубок диаметром менее 0,69 нм положение углеродного атома внутри них энергетически менее выгодно, чем вне нанотрубки, так же как для карбиновых цепочек, то есть энергия взаимодействия *E*<sub>в</sub> положительна (табл. 1). При увеличении диаметра нанотрубки от 0,33 до 0,63 нм энергия взаимодейстствия *E*<sub>в</sub> монотонно уменьшается, и при стремлении диаметра к 0,68 нм энергия взаимодействия стремится к нулю. Однако в нанотрубках малого диаметра, сдвиг атома углерода из внутреннего положения в более выгонное внешнее не происходит — значение сдвига *ΔX*  меньше чем расстояние, на которое должен сдвинутся углеродный атом, чтобы оказаться вне углеродной нанотрубки. Углеродный атом сдвигается в направление открытого конца нанотрубки до фиксированных положений, в которых атом останавливается (∆Х в этих положения *x* = 0). Фиксированные положения соответствуют локальным минимумам полной энергии взаимодействия, между ними имеются потенциальные барьеры. Расчеты выполненные методом Хюккеля подтверждают результаты, полученные методом MM+ — положение атома вне нанотрубки более выгодно, чем внутреннее, и фиксированные положения соответствуют локальным минимумам полной энергии взаимодействия, между ними имеются потенциальные барьеры (рис. 2, *в*, *г*).

Увеличение диаметра углеродной нанотрубки более 0.69 нм приводит к изменению характера взаимодействия нанотрубки с атомом углерода. Внутреннее положение атома углерода относительно нанотрубки, согласно данных полученных методом ММ+, становится энергетически выгоднее, чем внешнее, то есть Ев становится отрицательной (табл. 1.). Однако, не смотря на то, что положение атомов углерода внутри нанотрубок более выгодное, чем внешнее, их полного втягивания внутрь нее не происходит. То есть, значение сдвига  $\Delta X$  меньше чем расстояние, на которое должен сдвинутся углеродный атом, чтобы оказаться у закрытого конца углеродной нанотрубки. Атом углерода сдвигается в направление закрытого конца нанотрубки, на ее оси, до фиксированных позиций, в которых останавливается ( $\Delta X$  в этих положения x = 0). Эти позиции соответствуют локальным минимумам полной энергии взаимодействия, между ними имеются потенциальные барьеры. Поэтому втягивание атома внутрь углеродной нанотрубки с диаметром более 0,69 нм происходит частично до позиций, в которых углеродный атом останавливается. Причем, при увеличении диаметра нанотрубки до 0,86 нм и более атом углерода располагается не на оси нанотрубок, а ближе к их стенкам. Энергетические характеристики найденные методом Хюккеля, также показывают что, при увеличении диаметра нанотрубки до 0,69 нм и более, разница в энергиях Еу для внутреннего и внешнего положения атомов становится незначительной (рис. 2. г.). При перемещении атома С из внутреннего во внешнее положение наблюдается ряд локальных минимумов Еу, отделенных потенциальными барьерами, высота которых менее 0,01% Еу.

### 3. Обсуждение полученных результатов и выводы

Таким образом, в результате модельных расчетов было установлено, что положение карбиновых цепочек и отдельных углеродных атомов внутри нанотрубок диаметром меньше 0,69 нм. энергетически не выгодно. Кроме того, характер взаимодействия карбиновых цепочек с нанотрубками отличается от характера взаимодействия нанотрубок с отдельными атомами. Карбиновые цепочки не втягиваются в нанотрубку, напротив, если поместить их внутрь нанотрубки, они выталкиваются. Отдельные углеродные атомы, также не втягиваются в нанотрубки, но если их поместить внутрь нанотрубок, то их выталкиванию препятствуют потенциальные барьеры и атомы могут оставаться внутри нанотрубок. При увеличении диметра нанотрубок до 0,69 нм и более выталкивание карбиновых цепочек и углеродных атомов из углеродных нанотрубок прекращается. Разница в энергиях взаимодействия при положении включений внутри и вне нанотрубок становится близкой к нулю. Втягивания углеродных атомов и карбиновых цепочек внутрь УНТ так же не происходит. При увеличении диаметра углеродных нанотрубок более 1 нм углеродные атомы, располагающиеся внутри УНТ, смещаются из положения на оси нанотрубки в положение более близкое к стенкам. Характер взаимодействия углеродных нанотрубок с включениями не зависит от хиральности углеродных нанотрубок и определяется только их диаметром. Такие закономерности взаимодействия полииновых углеродных цепочек и атомов с УНТ зигзаг, креслообразной и произвольной хиральности, были установлены двумя разными методами — методом молекулярной механики (ММ+) и полуэмпирическим квантово механическим методом (Хюккеля), что является доказательством корректности полученных результатов. Полученные результаты, также хорошо согласуются с результатами расчетов взаимодействия поликумуленовых цепочек с четырьмя нанотрубками креслообразной хиральности, выполненными в работе [16].

Установленный характер взаимодействия УНТ с углеродными атомами и углеродными цепочками существенно отличается от характера взаимодействия углеродных нанотрубок с металлами или молекулами фуллеренов. Атомы металлов втягиваются внутрь углеродных нанотрубок капиллярными силами через открытые концы, в результате экспериментально наблюдаются нанотрубки заполненные Cr, Ni, S, Ge, и др. [17]. Аналогично происходит заполнение УНТ фуллеренами, в результате чего образуются пиподы [18, 19]. Углеродные атомы и карбиновые цепочки, как показали расчеты, выполненные в данной работе, наоборот самостоятельно не должны втягиваются внутрь УНТ. Причем в случае целых карбиновых цепочек возможно даже их выталкивание из УНТ. Следовательно, формирование углеродных нанотрубок заполненных углеродными атомами, по–видимому, наиболее вероятно путем, по–атомного, заполнения нанотрубок отдельными углеродными атомами. Причем полученная структура должна быть весьма неустойчивой, так как разница в энергиях для внутреннего и внешнего положения атомов весьма близка к нулю и высота потенциальных барьеров препятствующих выталкиванию углеродных атомов из УНТ также незначительна. Поэтому для обеспечения устойчивости углеродных нанотрубок заполненных углеродными атомами необходимо после заполнения УНТ обеспечить закрытие открытых концов нанотрубок. Неустойчивость УНТ заполненных УА, по–видимому, является причиной того, что экспериментально обнаружить такие структуры удалось лишь недавно [7, 8].

# Выводы

- 1. Формирование углеродных нанотрубок заполненных углеродными атомами, возможно если диаметр углеродной нанотрубки составляет 0,69 нм и более.
- 2. Разница энергии связей при расположении углеродных атомов внутри и вне УНТ близка к нулю, поэтому такие структуры должны обладать низкой устойчивостью и их синтез должен быть затруднен.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МД-1654.2004.2

## Список литературы

- 1. Ramirez–Pastor A., Eggarter T., Pereyra V., Riccardo J. Statistical thermodynamics and transport of linear adsorbates // Phys. Rev. B., 1999. Vol. 59, № 16. P. 11027—11036.
- 2. Rodenbeck C., Karger J, Hahn K. Exact analytical description of tracer exchange and particle conversion in single–file systems // Phys. Rev. B., 1999. Vol. 55, № 5. P. 5697—5712.
- Hodak M., Girifalco L., Quasi–one–dimensional system of molecules inside carbon nanotubes: Exact solution for the latticegas model and its application to fullerene–filled nanotubes // Phys. Rev. B., 1999. Vol. 64, N

   № 3. P. 035407–1—035407–9.
- 4. Керл Р.Ф. Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза // УФН, 1998. Т. 168, № 3. С. 331—342.
- 5. Fitzgerald A.G. Electron diffraction and microscopy // Physics and Chemistry of Materials with Low– Dimensional Structures, 1998. Vol. 21. P. 295–308.
- 6. Булычев Б.М., Удод И.А. Линейный углерод (карбин): подходы к синтезу, идентификации структуры и интеркалированию // Российский Химический Журнал, 1995. Т. 39, № 2. С. 9—18.
- 7. Wang Z., Ke X., Zhu Z., Zhang F., Ruan M., Yang J. Carbon–atom chain formation in the core of nanotubes // Phys. Rev. B., 2000. Vol. 61, № 4. P. R2472—R2474.
- 8. Zhao X., AndoY., Liu Y., Jinno M., Suzuki T. Carbon nanowire made of a long linear carbon chain inserted inside a multiwalled carbon nanotube // Phys. Rev. Let., 2003. Vol. 90, № 18. P. 187401–1—187401–4.
- 9. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R. Carbon fibers based on C<sub>60</sub> and their symmetry // Phys. Rev. B., 1992. Vol. 45, № 11. P. 6234—6242.
- 10. Dresselhaus M.S., Avouris P. Introduction to carbon materials research // Carbon nanotubes, synthesis, structure, propperties, and aplications. Topics Appl. Phys., 2001. Vol. 80. P. 1–9.
- 11. Louie S.G. Electronic properties, junctions, and defects of carbon nanotubes // Carbon nanotubes, synthesis, structure, propperties, and aplications. Topics Appl. Phys., 2001. Vol. 80. P. 113—145.
- 12. Kudryavtsev Yu.P. The discovery of carbyne // Physics and Chemistry of Materials with Low–Dimensional Structures, 1998. Vol. 21. P.1—6.
- 13. Berkert U., Allinger N.L. Molecular mechanics. American Chemical Society Monograph 177, Washington: D.C., 1982. 214 p.
- 14. Stewart J.J.P. MOPAC: a semiempirical molecular orbital program. // J. Computer–Aided Molecular Design, 1990. № 4. P. 1—105.
- 15. Huckel Hoffmann, R. An Extended Huckel Theory. I. Hydrocarbons // J. Chem. Phys., 1963. Vol. 39, № 6. P. 1397—1412.

- 16. Liu. Y., Jones R., Carbon species confined insid carbon nanotubes: a density functional stady // Phys. Rev. B., 2003. Vol. 68, № 12. P. 125413–1—125413–7.
- Demoncy N., Stephan O., Brun N., Colliex C., Loiseau A., Pascard H. Filling carbon nanotubes with metals by the arc–discharge method: the key rol of sulfur // The European Physical Journal B., 1998. Vol. 4. P. 147–157.
- 18. Girifalco L. A., Hodak M., Lee R.S. Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential // Phys. Rev. B., 2000. Vol. 62, № 19. P. 13104—13110.
- Hirahara K., Suenaga K., Bandow S., Kato H., Okazaki T., Shinohara H., Iijima S. One–dimensional metallofullerene crystal generated inside single–walled carbon nanotubes // Phys. Rev. B Let., 2000. Vol. 85. № 25. P. 5384—5387.