

СТРУКТУРА НОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ ФАЗ
ИЗ КАРБИНОВЫХ НАНОКОЛЕЦ

© 2007 г. Е. А. Беленков, Ф. К. Шабиев

Челябинский государственный университет

E-mail: belenkov@csu.ru

Поступила в редакцию 15.03.2006 г.

Методами молекулярной механики и *ab initio* методами выполнены модельные расчеты гипотетических углеродных структур, состоящих из углеродных атомов в состоянии *sp*-гибридизации. Установлена возможность устойчивого существования одно-, двух- и трехмерных кольчугоподобных структур из углеродных наноконечек, предложен возможный механизм их синтеза.

PACS: 61.46.-w, 61.50.Ah

ВВЕДЕНИЕ

Основу структуры углеродных материалов, содержащих преимущественно *sp*-гибридизованные атомы, составляют карбиновые цепочки [1–4]. Но материал, состоящий только из карбиновых цепочек, не может иметь трехмерно упорядоченную структуру из-за слабых связей между цепочками, в результате чего тепловые колебания приводят к их хаотическому взаимному расположению и отсутствию трехмерного порядка [5]. Для устойчивого существования фаз из карбиновых цепочек необходима их стабилизация *sp*²- и *sp*³-гибридизованными атомами углерода, либо атомами примесей [2–4]. Поэтому синтезированные в настоящее время карбиноподобные углеродные фазы имеют в своем составе атомы примесей и/или углеродные *sp*²-, *sp*³-атомы. Однако возможен еще один способ стабилизации цепочек карбина. В этом случае связи, не скомпенсированные на концах цепочек, могут замыкаться и образовывать углеродные наноконечки [6–8]. Цель данной работы – исследование возможности существования новых фаз, состоящих из углеродных наноконечек.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Углеродные атомы в состоянии *sp*-гибридизации могут формировать цепочечные или кольцевые структуры. Если в углеродном кластере содержится до 10 атомов, то преимущественно образуются цепочечные структуры. При увеличении числа атомов от 12 до 20 формируются цепочки с замкнутыми концами – наноконечки. Наконец, если в кластере более 20 атомов, то степень гибридации атомов углерода меняется на *sp*², и образуются каркасные структуры – фуллерены [6–11]. Таким образом, 3D-структура толь-

ко из *sp*-гибридизованных атомов должна быть сформирована из наноконечек, так как из линейных цепочек образуется неупорядоченная карбиновая структура [5]. Причем, не скомпенсированных электронов в карбиновых наноконечках нет, поэтому образование ковалентных связей между ними не должно происходить. Удовлетворить этим требованиям может соединение наноконечек в кольчужные структуры. Оценить возможность образования и устойчивого существования таких структур можно при помощи компьютерного моделирования.

В данной работе геометрическая оптимизация структуры отдельных наноконечек и расчет их энергетических характеристик были выполнены при помощи *ab initio* расчетов 3–21G [12, 13]. Геометрическая оптимизация цепей, слоев и трехмерных структур из наноконечек рассчитывалась методом молекулярной механики (ММ+) [12, 13]. Полная энергия связей геометрически оптимизированных структур E_{Huk} была найдена методом Хюккеля [14]. Кроме того, для сопоставления различных структур вычисляли удельную энергию $E_{\text{уд}} = E_{\text{Huk}}/N$, где N – число атомов в структуре.

На первом этапе при помощи *ab initio* метода рассчитывалась структура отдельных конечек, содержащих 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24 атомов. Выбор этих наноконечек был обусловлен тем, что согласно [6–8], именно такие наноконечки могут быть устойчивы.

На втором этапе было выполнено моделирование процесса формирования наноконечек из карбиновых цепочек путем изгиба и сшивки их концов. При моделировании было принято допущение, что процесс формирования углеродных наноконечек из прямых карбиновых цепочек является обратимым и тождественным процессу распрямления углеродных наноконечек при разрыве

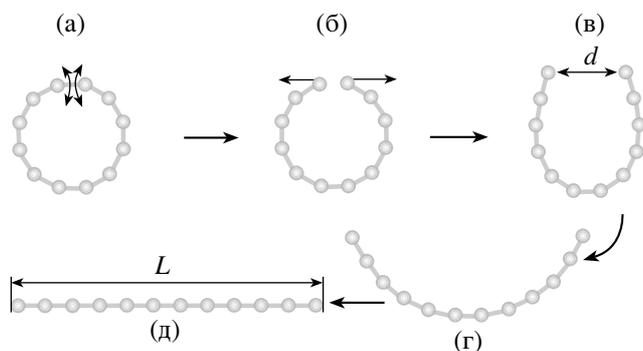


Рис. 1. Схема формирования карбиновой цепочки из углеродного нанокольца: а – исходное нанокольцо; б – нанокольцо с разорванной связью; в, г – этапы последовательной трансформации нанокольца в карбиновую цепочку (d – расстояние между концами цепочки); д – прямая карбиновая цепочка (L – длина цепочки).

одной связи. Расчеты выполнялись методом ММ+ (вычислялась полная энергия связей $E_{\text{ММ}+}$ при различных степенях деформации карбиновой цепочки). Расчет начинался с вычисления $E_{\text{ММ}+0}$ для углеродного нанокольца, затем вычислялась $E_{\text{ММ}+c}$ для нанокольца, в котором одна из связей была разорвана (рис. 1а, 1б). Далее запускалась геометрическая оптимизация нанокольца с разорванной связью, в ходе которой кольцо распрямлялось в прямую карбиновую цепочку. При распрямлении нанокольца геометрическая оптимизация прерывалась 12–14 раз и вычислялась $E_{\text{ММ}+}$ для карбиновой цепочки, проходящей последовательный ряд различных степеней деформации. В качестве геометрических параметров, характеризующих изгиб цепочки, были взяты d – расстояние между атомами на концах цепочки (рис. 1б, 1в), а также отношение d/L , где L – длина карбиновой цепочки в прямом состоянии (рис. 1д).

На третьем этапе моделировалось взаимодействие отдельных нанокольцев с карбиновой цепочкой, содержащей такое же число атомов, как в соответствующих кольцах (рис. 2а, 2б). На концах линейных цепочек оборванные углерод-углеродные связи были скомпенсированы атомами водорода. В качестве параметра, задающего относительное расположение нанокольца и цепочки, использовалось расстояние $X_{\text{C-C}}$ между центрами цепочки и нанокольца.

На четвертом этапе исследовали взаимодействие двухсвязных (рис. 2г, 2д), трехсвязных и четырехсвязных нанокольцев с карбиновой цепочкой.

Пятый этап был посвящен расчету структуры цепей (1D-структуры), слоев (2D-структуры) и 3D-структур из нанокольцев. Были рассчитаны следующие структурные характеристики: для цепей из нанокольцев – длина векторов элементарных

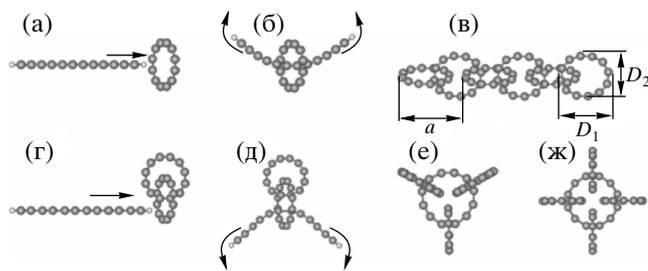


Рис. 2. Структурная модель: а – расчета взаимодействия углеродного кольца с карбиновой цепочкой; б – формирования двух односвязных колец; в – цепи из углеродных колец (a , D_1 , D_2 – параметры цепи); г – расчета взаимодействия двух односвязных колец с карбиновой цепочкой; д – формирования трех двухсвязных колец; е – четырех трехсвязных углеродных колец, являющихся элементами для сборки плоской структуры; ж – пяти четырехсвязных углеродных колец, являющихся элементами для сборки плоской и объемной структуры.

трансляций a , продольные D_1 и поперечные D_2 диаметры нанокольцев; для плоскостей из нанокольцев и трехмерных нанокольцевых структур – длина векторов элементарных трансляций a , b , c .

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Моделирование структуры отдельных нанокольцев показывает, что их геометрически оптимизированная форма круглая. Диаметр D_0 нанокольцев линейно увеличивается с ростом числа атомов, содержащихся в них, от 0.472 (для C_{12}) до 0.932 нм (для C_{24}). Это указывает на то, что межатомные расстояния в карбиновых нанокольцах остаются постоянными вне зависимости от кривизны кольца.

Полная энергия, которую необходимо затратить для образования углеродного нанокольца из карбиновой цепочки, может быть представлена как: $E_{\text{ММ}+0} = E_{\text{C=C}} + \Delta E$, где $E_{\text{C=C}}$ – разница между энергией замкнутого кольца $E_{\text{ММ}+0}$ и энергией кольца с одной разорванной связью $E_{\text{ММ}+c}$; ΔE – разница между энергией замкнутого кольца $E_{\text{ММ}+0}$ и энергией прямой карбиновой цепочки $E_{\text{ММ}+}$.

Для одинаковой степени деформации карбиновых цепочек, содержащих разное число атомов, $E_{\text{ММ}+}$ уменьшается с увеличением числа атомов N в цепочке (рис. 3). Так, $E_{\text{ММ}+c}$ для карбинового нанокольца C_{12} составляет 300.19 ккал/моль, для $C_{18} = 253.07$ ккал/моль, а для C_{24} уменьшается до 229.92 ккал/моль. Аналогично и для полностью распрямленных цепочек $E_{\text{ММ}+} = -0.64$ ккал/моль, -1.10 ккал/моль и -1.55 ккал/моль для C_{12} , C_{18} и C_{24} соответственно.

Сопоставление энергий замкнутых нанокольцев $E_{\text{ММ}+0}$ и прямых карбиновых цепочек $E_{\text{ММ}+}$, содер-

жащих одинаковое число атомов, показывает, что состояние прямой цепочки энергетически выгоднее, чем состояние, когда цепочка замкнута в кольцо. E_{MM+O} лежит в диапазоне от 178.15 ккал/моль до 80.12 ккал/моль для углеродных нанокольцев от C_{12} до C_{24} , в то время как диапазон изменения E_{MM+} для соответствующих карбиновых цепочек составляет $-0.64 \dots -1.55$ ккал/моль. Разность между энергиями цепочки и кольца ΔE уменьшается, по-видимому, стремясь при бесконечном радиусе кольца к нулю (рис. 4). Так, для C_{12} $\Delta E = 178.79$ ккал/моль, для C_{18} -109.85 ккал/моль, а для C_{24} уменьшается до 81.67 ккал/моль.

В процессе замыкания углеродного нанокольца и образования между разорванными концами углерод-углеродной связи, энергия E_{MM+} изменяется скачком на $E_{C=C}$. Величина $E_{C=C}$ изменяется в диапазоне 122.04–149.80 ккал/моль, что близко к значению энергии двойной углерод-углеродной связи [15]. Минимальное значение $E_{C=C}$ наблюдается для нанокольца C_{12} . При увеличении диаметра нанокольца величина $E_{C=C}$ увеличивается, достигая максимума для нанокольца C_{24} . Ход зависимости таков что, по-видимому, при дальнейшем увеличении числа атомов в нанокольце значение $E_{C=C}$ должно стремиться к предельному (рис. 4).

При исследовании взаимодействия отдельных нанокольцев C_{12} , C_{14} , ..., C_{24} с карбиновыми цепочками установлено, что абсолютный минимум энергии взаимодействия цепочек с нанокольцами любого диаметра соответствует расположению карбиновой цепочки вне нанокольца. Тем не менее, карбиновые цепочки могут втягиваться внутрь нанокольцев, если их диаметр больше или равен 0.6245 нм (что соответствует нанокольцу C_{16}), а карбиновая цепочка будет размещена на оси кольца так, что ее крайний атом окажется в плоскости кольца. Полного втягивания карбиновых цепочек не происходит, они будут застревать в нескольких позициях, в которых наблюдаются локальные минимумы E_{Huk} (рис. 5). В случае, если диаметр колец меньше 0.6245 нм (т.е. число атомов в нанокольце менее 16 атомов), карбиновые цепочки будут выталкиваться из колец. При образовании структуры из пары сцепленных нанокольцев каждого из них изменяется незначительно ΔD порядка 0.002%, т.е. образование структуры из двух сцепленных нанокольцев не приводит к их деформации. Плоскости, в которых лежат пары сцепленных колец $C_{16}-C_{16}$ и $C_{18}-C_{18}$, взаимно перпендикулярны. При увеличении диаметра нанокольцев угол между плоскостями пары сцепленных нанокольцев начинает отклоняться от 90° и становится 87° , 60° , 54° для пар нанокольцев $C_{20}-C_{20}$, $C_{22}-C_{22}$ и $C_{24}-C_{24}$ соответственно.

Расчеты взаимодействия карбиновых цепочек с двухсвязными (рис. 2г, 2д), трехсвязными и че-

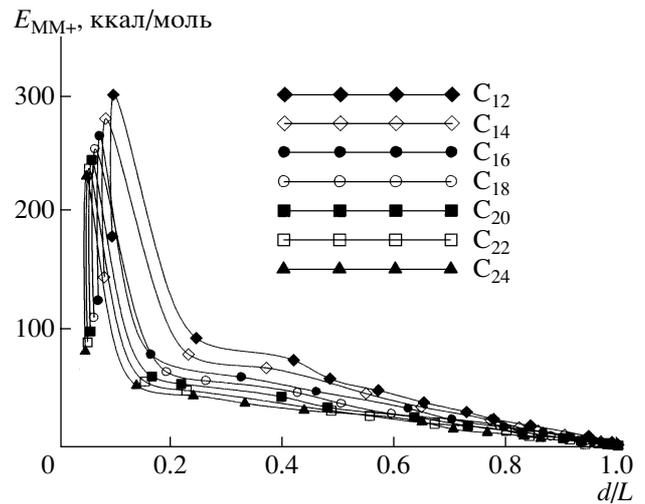


Рис. 3. Изменение энергии E_{MM+} , при трансформации нанокольцев в карбиновые цепочки в зависимости от относительного расстояния между концами цепочки (d/L).

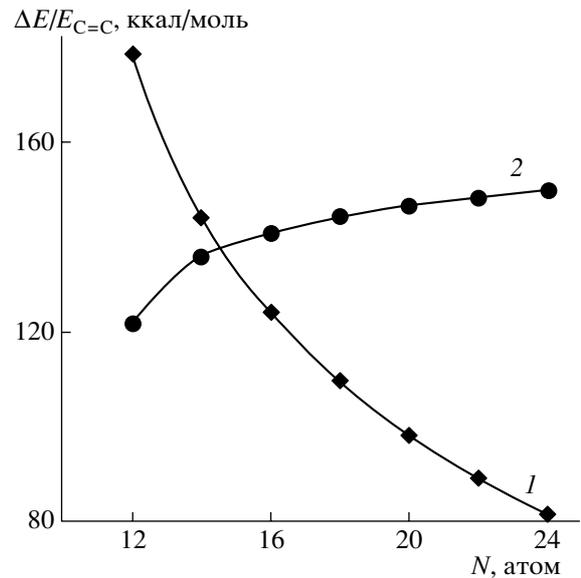


Рис. 4. Изменение разности энергий карбиновой цепочки и углеродного нанокольца ΔE – 1, а также энергии разрыва углерод-углеродной связи $E_{C=C}$ – 2, в зависимости от числа атомов N в кольце/цепочке.

тырехсвязными нанокольцами показали, что характер этого взаимодействия подобен взаимодействию отдельных нанокольцев с карбиновыми цепочками (рис. 5).

Существуют предельные значения количества атомов в нанокольцах (и их диаметров), при которых цепочки могут втягиваться – они составляют 18, 20, 22 атома для двух-, трех- и четырехсвязных

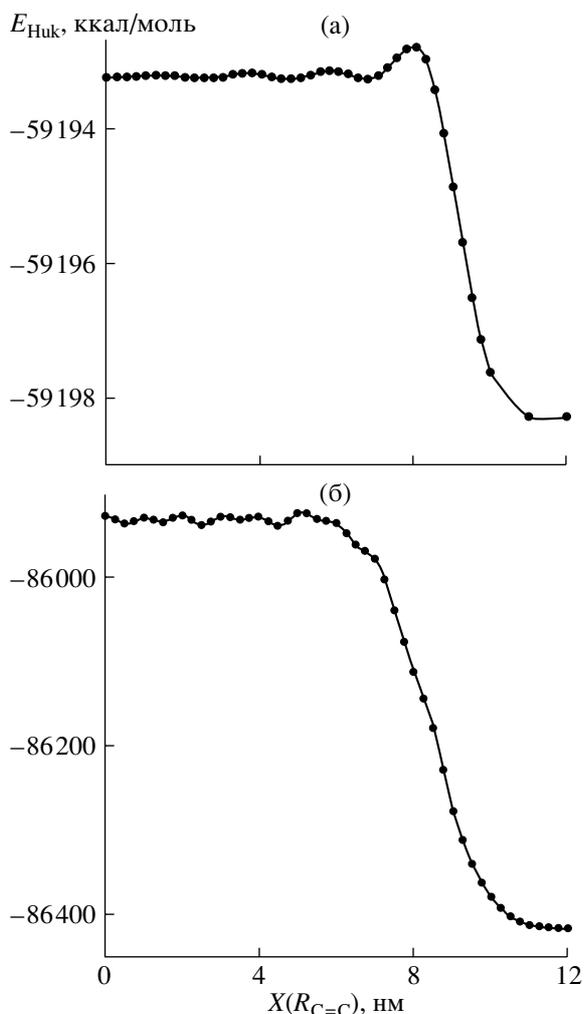


Рис. 5. Изменение энергии E_{Huk} в зависимости от положения X (выраженного в межатомных расстояниях $C=C$) карбиновой цепочки: а – относительно одного углеродного нанокольца C_{18} ; б – относительно двух связанных нанокольцев C_{18} .

нанокольцев соответственно. Удельная энергия $E_{уд}$ одно-, двух-, трех- и четырехсвязных кластеров уменьшается при увеличении диаметра нанокольцев (рис. 6). Следовательно, формирование кластеров из нанокольцев большого диаметра энергетически выгоднее, чем из нанокольцев малого диаметра.

Двухсвязные углеродные нанокольца могут быть основой для формирования одномерных цепей из нанокольцев C_{12} , C_{14} , ..., C_{24} (рис. 7а). Длина вектора элементарной трансляции a таких цепей увеличивается от 0.687 до 1.259 нм с ростом числа атомов в нанокольцах от 12 до 24. Искажение размеров отдельных нанокольцев в цепи характеризуется отношением их диаметров к диаметру исходных нанокольцев D_1/D_0 , не участвующих во взаимодействиях. Отношение D_1/D_0 максимально для

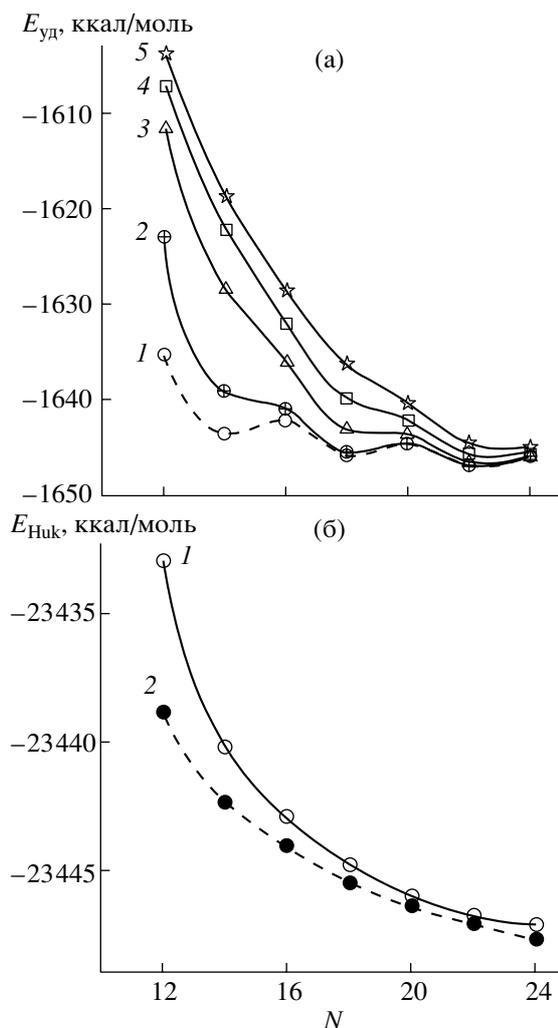


Рис. 6. Удельная энергия связей $E_{уд}$, рассчитанная методом Хюккеля (а) и *ab initio* методом 3-21G (б) в зависимости от числа атомов N в углеродных нанокольцах: 1 – отдельных; 2 – односвязных; 3 – двухсвязных; 4 – трехсвязных; 5 – четырехсвязных.

цепей из нанокольцев C_{12} – численное значение составляет 1.103. При увеличении числа атомов в нанокольцах искажение размеров нанокольцев уменьшается и величина D_1/D_0 стремится к единице. Искажение формы нанокольцев в цепи характеризуется отношением их диаметров в двух взаимно перпендикулярных направлениях – вдоль оси цепи и поперек D_1/D_2 . Отношение диаметров минимально для цепей, состоящих из нанокольцев C_{12} и C_{24} – $D_1/D_2 = 1.070$ и 1.061 соответственно. Максимальное искажение ($D_1/D_2 = 1.142$) наблюдается для цепи из нанокольцев C_{18} .

ОБСУЖДЕНИЕ

Таким образом, в результате выполненных исследований установлена возможность устойчиво-

го существования новых кольчугоподобных одно-, двух- и трехмерно связанных структур из углеродных нанокольцев. Возможный путь синтеза таких структурных разновидностей углеродных материалов это сборка из фрагментов карбиновых цепочек длиной от 18 до 24 атомов.

Модельно образование углеродных нанокольцев можно представить как результат изгиба прямых карбиновых цепочек с последующей сшивкой их концов. При этом образование дополнительной связи при сшивке концов цепочек должно приводить к уменьшению энергии связей. Как показали расчеты, энергия прямых цепочек меньше энергии соответствующих нанокольцев, т.е. углеродные нанокольца энергетически менее выгодны, чем прямые цепочки, содержащие такое же количество атомов. По-видимому, это обусловлено тем, что рост энергии из-за изгиба цепочки не компенсируется энергией вновь образующейся связи. Так как с увеличением диаметра нанокольца степень изгиба составляющей его карбиновой цепочки уменьшается, то уменьшается и разница между энергиями нанокольца и прямой цепочки, поэтому при бесконечном диаметре разница энергий стремится к нулю. Тем не менее, углеродные нанокольца должны устойчиво существовать при нормальных условиях, поскольку для трансформации их в прямые карбиновые цепочки необходимо преодолеть достаточно высокий потенциальный барьер, равный энергии $E_{C=C}$, которую необходимо затратить для разрыва одной из связей в нанокольце.

Величина $E_{C=C}$ не является постоянной, она минимальна в нанокольцах C_{12} с наименьшим диаметром и увеличивается с ростом числа атомов (и соответственно диаметров) в углеродных нанокольцах. Это связано с тем, что $E_{C=C}$ уменьшается с ростом кривизны нанокольца и увеличением степени изгиба углерод-углеродных связей. Найденные в результате модельных расчетов численные значения $E_{C=C} = 510.11\text{--}648.95$ Дж/моль близки к экспериментально определенному значению энергии двойной углерод-углеродной связи: 613 Дж/моль [15]. Энергия $E_{C=C}$, которая выделяется при образовании связей между концами нанокольца, была одинакова для трех различных рассмотренных случаев: углеродное нанокольцо образуется из поликумуленовой углеродной цепочки, в которой все связи двойные и вновь образующаяся связь так же двойная; и углеродное нанокольцо образуется из полииновой углеродной цепочки в которой чередующиеся связи одинарные и тройные, и вновь образующаяся связь либо одинарная, либо тройная. Причина этого в том, что, по-видимому, в полииновых цепочках при образовании нанокольцев происходит делокализация электронов и все углерод-углеродные связи становятся эквивалентными двойным.

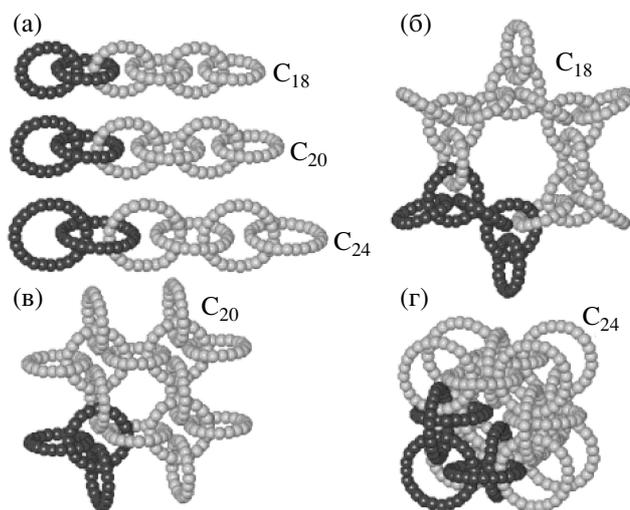


Рис. 7. Одно- двух- и трехмерные структуры из углеродных нанокольцев: а – фрагмент цепей из углеродных нанокольцев C_{18} , C_{20} , C_{24} ; б – фрагмент плоскости из трехсвязных нанокольцев C_{18} ; в – фрагмент плоскости из четырехсвязных колец C_{20} ; г – фрагмент объемной структуры из четырехсвязных нанокольцев C_{24} (элементарные ячейки выделены).

Рассмотрим возможные способы синтеза углеродных нанокольцев и кольчужных структур на их основе.

Первый возможный способ – это синтез углеродных нанокольцев из углеводородных молекул, имеющих кольцевой углеродный каркас, с последующим пиролизом, в результате которого атомы водорода будут удалены и сформируются углеродные нанокольца [6]. Этот способ синтеза представляется наиболее легко реализуемым, так как углеродные молекулы с кольцевым каркасом в настоящее время синтезированы [16]. Однако при таком пути синтеза углеродных нанокольцев получить кольчугоподобные структуры будет сложно.

Второй способ – формирование углеродных нанокольцев в углеродной паре из отдельных атомов, находящихся в различных состояниях гибридизации. Механизм образования кольчугоподобных структур в этом случае остается не ясным.

Еще один возможный способ – это формирование нанокольцев путем изгиба карбиновых цепочек и сшивки их концов. Кольчужные структуры в этом случае получаются в результате сборки из карбиновых цепочек первичных нанокольцев, в которые должно происходить втягивание карбиновых цепочек. Цепочки, оказавшиеся внутри нанокольца, в свою очередь замыкаются и формируют кольчугоподобные структуры. Однако вероятность этого пути синтеза представляется не высокой, так как при формировании нанокольцев из цепочек необходимо преодолевать высокие потенциальные барьеры, равные энергии одной – двух

двойных углеродных связей. Если пытаться реализовать этот процесс путем высокотемпературной обработки, то температура достаточная для преодоления потенциального барьера, препятствующего сшивке цепочки в кольцо, будет выше температуры, при которой происходит диссоциация карбиновых цепочек на отдельные атомы. Реализовать такой способ сборки возможно путем механосинтеза.

Формирование двухмерных структур – кольчугоподобных плоскостей – возможно из трех- и четырехсвязных углеродных наноколец. В случае трехсвязных колец элементарная ячейка плоскости ромбическая и содержит в своем составе пять углеродных наноколец из $5n$ атомов (где n – число атомов в отдельном нанокольце) (рис. 7б). Длина векторов элементарной трансляции этой плоской структуры может быть оценена в первом приближении по формуле $a_{2D} = b_{2D} = 2a_{1D} \cos 30^\circ$, где a_{1D} – длина вектора элементарной трансляции для соответствующей одномерной цепи. Для четырехсвязных наноколец элементарная ячейка плоскости квадратная и содержит три нанокольца из $3n$ атомов (рис. 7в). Длина векторов элементарной трансляции такой решетки соответствует длине вектора элементарной трансляции в одномерных цепях $a_{2D} = a_{1D}$. На основе четырехсвязных структур возможно также формирование объемной трехмерной структуры, имеющей кубическую элементарную ячейку с векторами элементарных трансляций $a_{3D} = a_{1D}$ (рис. 7г). Элементарная ячейка объемной кольчугообразной структуры содержит пять углеродных наноколец из $5n$ атомов.

Плотность углеродных материалов с кольчугоподобной структурой, состоящих из наноколец C_{24} , равна 2.17, C_{20} – 2.30, C_{18} – 2.70 г/см³, т.е. плотность этих материалов может быть как больше, так и меньше плотности графита 2.24 г/см³ [15].

Углеродные материалы с кольчужной структурой должны обладать уникальными механическими свойствами – относительные деформации, не разрушающие их структуру, могут составлять ~15%, а предел прочности сопоставим с алмазом. Еще одна особенность, принципиально отличающая кольчужные материалы от других, то, что тип химических связей между основными элемен-

тами их структуры не является металлическим, ковалентным или ионным. В недеформированном состоянии равновесное расположение наноколец, определяется балансом сил ван-дер-ваальсовского притяжения и сил отталкивания. Однако это не ван-дер-ваальсовский тип химических связей, так как при деформациях растяжения в кристаллах с таким типом связей силы, которые препятствуют разрушению кристаллов, это силы ван-дер-ваальса, а в кольчужных материалах за это будут отвечать силы отталкивания, возникающие в результате сближения атомов. Следовательно, в углеродных материалах с кольчужной структурой взаимодействие наноколец будет осуществляться новым типом химических связей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kudryavtsev Yu.P. // Phys. Chem. Mater. 1998. V. 21. P. 1.
2. Бульчев Б.М., Удод И.А. // Российский хим. журн., 1995. Т. 39. № 2. С. 9.
3. Heimann R.B., Evsyukov S.E., Kavan L. // Phys. Chem. Mater. 1998. V. 21. P. XIII.
4. Fitzgerald A.G. // Phys. Chem. Mater. 1998. V. 21. P. 295.
5. Беленков Е.А., Мавринский В.В. // Изв. челябинского научного центра УрО РАН. 2006. № 2. С. 13.
6. Rubin Y., Knobler C.B., Diederich F. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 1607.
7. Li Y., Rubin Y., Diederich F., Houk K.N. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 1618.
8. Rubin Y., Diederich F. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 6870.
9. Алексеев Н.И., Дюжев Н.А. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып.5. С. 71.
10. Смолли Р.Е. // УФН. 1998. Т. 168. № 3. С. 323.
11. Крото Г. // УФН, 1998. Т. 168. № 3. С. 343.
12. Berkert U., Allinger N.L. // Amer. Chem. Soc. Monogr. 1982. V. 177. P. 1.
13. Stewart J.J.P. // J. Comput. Mol. Des. 1990. № 4. P. 1.
14. Hoffmann H., An R. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 6. P. 1397.
15. Шуленов С.В. Физика углеродных материалов. Челябинск: Металлургия, 1990. 336 с.
16. Narita N., Nagai S., Suzuki S., Nakao K. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. № 16. P. 11009.