

УДК 546.26–162

НОВЫЕ КАРКАСНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ИЗ АТОМОВ УГЛЕРОДА
В СОСТОЯНИЯХ sp^2 - И sp^3 -ГИБРИДИЗАЦИИ© 2005 Е.А. Беленков^{1*}, А.Л. Ивановский², С.Н. Ульянов¹, Ф.К. Шабиев¹¹Челябинский государственный университет, Челябинск²Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

Статья поступила 24 февраля 2005 г.

Предложено новое семейство каркасных наноструктур, включающих атомы углерода в состояниях sp^2 - и sp^3 -гибридизации. С использованием полуэмпирических методов (молекулярной механики ММ+ и метода Хюккеля) определены их оптимизированные структуры и проведена оценка энергетических характеристик. Выполнен сравнительный анализ устойчивости предложенных каркасных наноструктур в зависимости от их геометрии и относительного содержания атомов sp^2/sp^3 .

Ключевые слова: углерод, каркасные наноструктуры, компьютерное моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Уникальная способность углерода принимать, наряду с основными (sp^3 —алмаз, sp^2 —графит и sp —карбин), также "смешанные" электронные конфигурации (типы гибридизации) приводит к возможности существования практически бесконечного числа его конденсированных форм [1—3]. Например, известны материалы, включающие sp^3 -, sp^2 - и sp -атомы: углеродные волокна, коксы, сажки, алмазоподобный углерод, стеклоуглерод, "углеродная пена", ряд других [4, 5]. Их структура далека от совершенства, а соотношение атомов $sp^3/sp^2/sp$ варьируется в широком диапазоне. Предложены [6, 7] кристаллические аллотропы со строго определенным соотношением атомов sp^2/sp^3 : семейство сотовых (*honeycomb*) кристаллов [6], глиттерные (*glitter*) структуры [7]. Вариантом "смешанных" ($sp^2 + sp^3$) кристаллических структур являются многочисленные упорядоченные мотивы полимеризованных фуллеренов [8].

К "смешанным" аллотропам иного типа ($sp + sp^2$) относятся слоистые кристаллы графинов (*graphynes*) или графдиенов (*graphdiynes*) [9, 10], новое семейство кристаллов $[C_{60}]_n\{C_m\}_{n-1}$, состоящих из фуллеренов C_{60} и соединяющих их фрагментов карбиновых цепочек кумуленового типа $\{C_m\}$ [11].

Наряду с поиском новых конденсированных форм углерода большое внимание привлекают его каркасные наноструктуры (КНС). Наиболее известные из них — фуллерены и нанотрубки (НТ) — являются структурами, родственными графиту, а составляющие их атомы имеют электронные конфигурации, близкие к sp^2 [12—14]. Существование КНС, родственных другим аллотропам углерода — карбину (sp) и алмазу (sp^3), маловероятно.

Тем не менее, в ряде работ последних лет предложены структуры и обоснована возможность синтеза "смешанных" КНС углерода. В частности, известны семейства ($sp + sp^2$) КНС. Это — так называемые графиноподобные фуллерены и НТ с регулярным распределением sp/sp^2 -атомов в оболочках [15—19]. Образование фрагментов карбиновых sp -цепочек в стенках или между секциями графитоподобных (sp^2) трубок возможно в результате их радиационной, хи-

* E-mail: belenkov@csu.ru

мической обработки, при механических и термических деформациях [20—23]. Карбиновые фрагменты могут служить "мостиками" при полимеризации фуллеренов [11]. Синтезированы "гибридные" структуры — нанотрубки, вдоль оси которых располагаются карбиновые цепи [24]. Фрагменты sp -цепочек могут также соединять противоположные стенки НТ [25].

Гораздо меньше сведений о КНС "смешанного" типа ($sp^2 + sp^3$). Среди них — "гибриды" наноалмазов и нанотрубок [26], полимеризованные фуллерены [27], гипотетические НТ, сконструированные на основе так называемой квадратной сетки углерода [28].

В настоящей работе предложены структурные модели новой группы каркасных наноструктур ($sp^2 + sp^3$). Эти КНС, которые названы нанодисками и нанобато́нами, можно рассматривать как модифицированные аналоги графитоподобных фуллеренов и НТ. В отличие от последних, состоящих исключительно из sp^2 -атомов, образующих 3 ковалентных связи, новые КНС включают группы sp^2 - и sp^3 -атомов, образующих 3 и 4 связи соответственно. С использованием полупирических методов (молекулярной механики ММ+ и метода Хюккеля) определены оптимизированные структуры новых КНС и проведена оценка их энергетических характеристик. Выполнен сравнительный анализ устойчивости предложенных каркасных наноструктур в зависимости от их геометрии и относительного содержания sp^2/sp^3 -атомов. Обсуждается возможный способ синтеза этих гипотетических наноструктур.

СТРУКТУРНЫЕ МОДЕЛИ И МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Мы предположили, что новые каркасные наноструктуры ($sp^2 + sp^3$) углерода могут возникать при условии, что пары атомов, располагающихся на их противоположных стенках, образуют между собой прямые ковалентные связи, т.е. переходят из sp^2 - в sp^3 -состояние. Следовательно, структурным элементом таких КНС должна быть зонтообразная группа атомов, включающая пару sp^3 -атомов (рис. 1). Тогда формирование подобных каркасных структур можно представить как результат "сшивки" двух sp^2 -атомных слоев связями — по их краям и в центре.

Конструирование данных КНС ($sp^2 + sp^3$) возможно по алгоритму, сходному с таковым для графитоподобных фуллеренов. Как известно, оболочки фуллеренов состоят из 12 пентагональных C_5 и $n/2-10$ ($n \geq 20$) гексагональных C_6 колец sp^2 -атомов [29—31]. Простейшие КНС ($sp^2 + sp^3$) будут включать два sp^3 -атома и варьируемое число sp^2 -атомов. Минимальное число последних можно определить, если учесть, что в любой замкнутой КНС должны присутствовать 12 пентагонов C_5 и упомянутая зонтообразная структурная группа, обеспечивающая связь $C-C$ между стенками (см. рис. 1). Все остальные структурные элементы (для выпуклых наноструктур) — гексагоны C_6 . Из-за наличия центральной связи морфология таких КНС отличается от сферической и будет подобна диску. Нанодиск минимального размера, построенный согласно указанным условиям, содержит 44 атома (см. рис. 1).

В дальнейшем нанодиски будем обозначать как $C_{N/N'}$, где N — общее число, а N' — число sp^3 -атомов, образующих центральные связи.

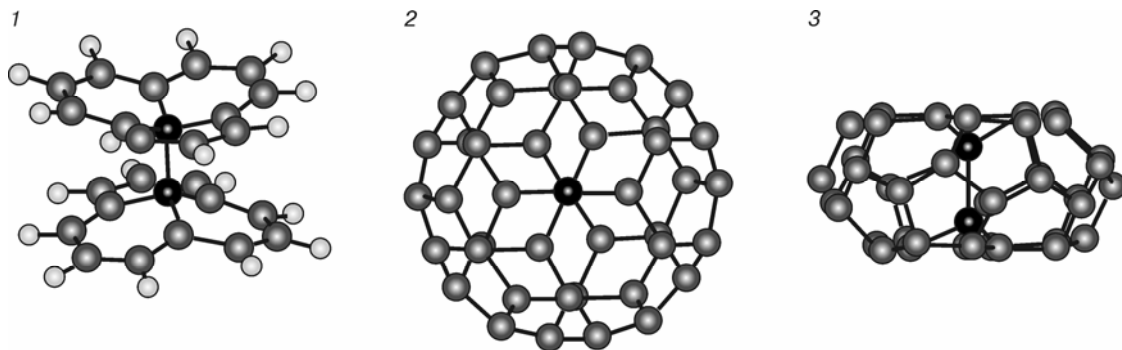


Рис. 1. Зонтообразная группа атомов $C_{26}H_{18}$ — структурный элемент нанодисков (по краям — атомы водорода) — 1; структура простейшего нанодиска $C_{44/2}$, вид вдоль осей z (2) и x (3).

Темным цветом выделены углеродные атомы в состоянии sp^3 -гибридизации

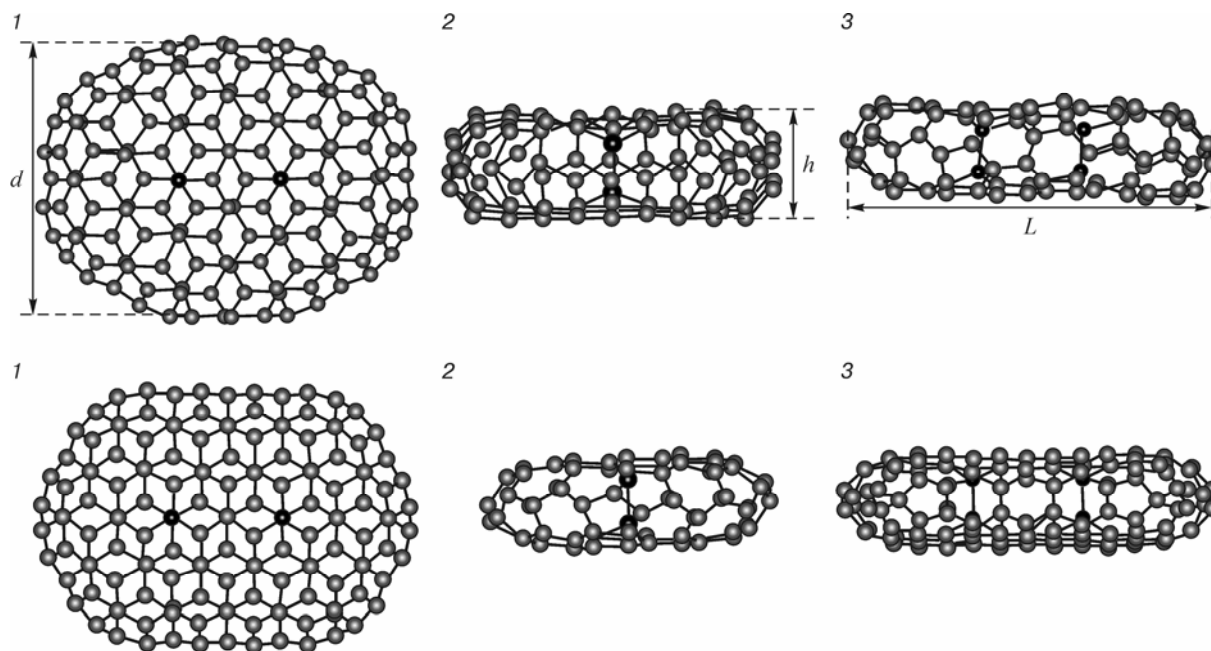


Рис. 2. Структуры нанобатонов: zigzag C_{148/4} (вверху) и armchair C_{152/4} (внизу).
Приведен вид вдоль осей z (1), x (2) и y (3)

В качестве разновидности КНС ($sp^2 + sp^3$), содержащих более двух sp^3 -атомов, предложены так называемые нанобатоны. Их образование можно представить схемой, используемой для иллюстрации получения из фуллеренов нанотрубок (см., например, [12 — 14]). В данном случае нанобатоны можно получить, "разрезав" нанодиски на две половинки и вставив между ними один или несколько дополнительных фрагментов, каждый из которых содержит пару sp^3 -атомов. Подобно графитоподобным НТ, нанобатоны могут отличаться ориентацией связей С—С относительно оси, т.е. принимать типы конфигураций zigzag или armchair (рис. 2). По аналогии с дисками эти структуры также будем обозначать как $C_{N/N'}$. Далее обсуждаются геометрические характеристики оптимизированных (методом молекулярной механики ММ+ [32]) структур предложенных групп нанодисков и нанобатонов и их сравнительные энергетические характеристики, для оценки которых использован метод Хюккеля [33]. Расчеты выполняли по программе HyperChem Pro6.0.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты расчетов представлены на рис. 1—6 и в таблице. Обсудим их для основных групп предложенных наноструктур.

Нанодиски с двумя sp^3 -атомами. Оптимизированная структура нанодиска $C_{44/2}$ представлена на рис. 1. В этой (и следующих) структурах порядок связи sp^3 -атомов близок к единице, всех остальных $\sim 1,5$. Ряд дисков большего размера, содержащих 104, 188, 296 атомов ($C_{104/2}$, $C_{188/2}$ и $C_{296/2}$), образуется при "сшивке" пропорционально увеличиваемых sp^2 -слоев (рис. 3). Общее число атомов N для возможных дисков с двумя sp^3 -атомами ($N' = 2$) составляет: $N = 44 + 48i + 12i^2$ (где $i = 0, 1, 2, \dots$).

Геометрическую форму дисков удобно описывать с помощью их диаметра (d) и толщины (h) (см. рис. 3 и таблицу). Например, диаметр самого малого диска $C_{44/2}$ составляет 6,75, его толщина — 3,07 Å. Для самого большого из рассчитанных дисков $C_{296/2}$ эти параметры составляют 19,52 и 4,72 Å соответственно. Интересно, что с ростом N толщина дисков увеличивается линейно, а диаметр — нелинейно (рис. 4). С ростом размеров дисков длина центральной связи между противоположными сторонами нанодисков сокращается: от 1,84 для $C_{44/2}$ до 1,76 Å для $C_{296/2}$. Соответственно растет прочность этой связи.

Состав и структурные параметры (Å) углеродных нанодисков (НД) и нанобатонов (НБ)

Наноструктура	N^*	M^{**}	d	h	L
НД $C_{44/2}$	44	21	6,75	3,07	—
НД $C_{104/2}$	104	51	11,24	3,52	—
НД $C_{188/2}$	188	93	15,40	4,12	—
НД $C_{296/2}$	296	147	19,52	4,72	—
НД $C_{44/14}$	44	2,14	7,58	2,53	—
НД $C_{104/38}$	104	1,74	12,28	2,42	—
НБ $C_{152/4}$ <i>armchair</i>	152	37	10,78	3,49	15,77
НБ $C_{200/6}$ <i>armchair</i>	200	32,33	10,89	3,47	20,43
НБ $C_{248/8}$ <i>armchair</i>	248	30	11,29	3,56	26,21
НБ $C_{148/4}$ <i>zigzag</i>	148	36	11,54	3,52	15,36
НБ $C_{192/6}$ <i>zigzag</i>	192	31	11,56	3,56	19,41
НБ $C_{236/8}$ <i>zigzag</i>	236	28,5	11,56	3,59	23,60

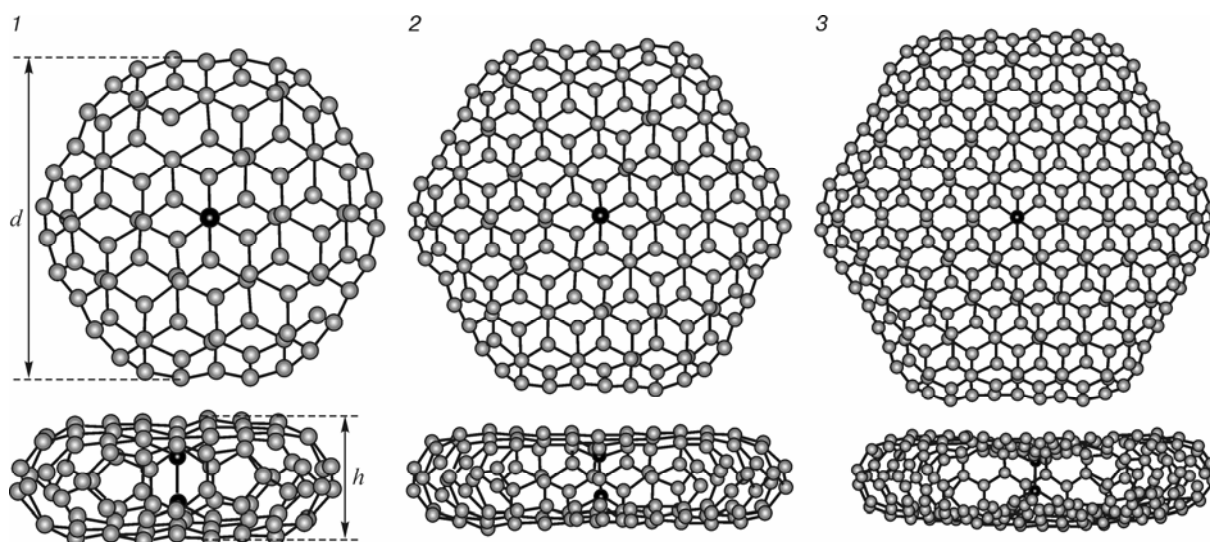
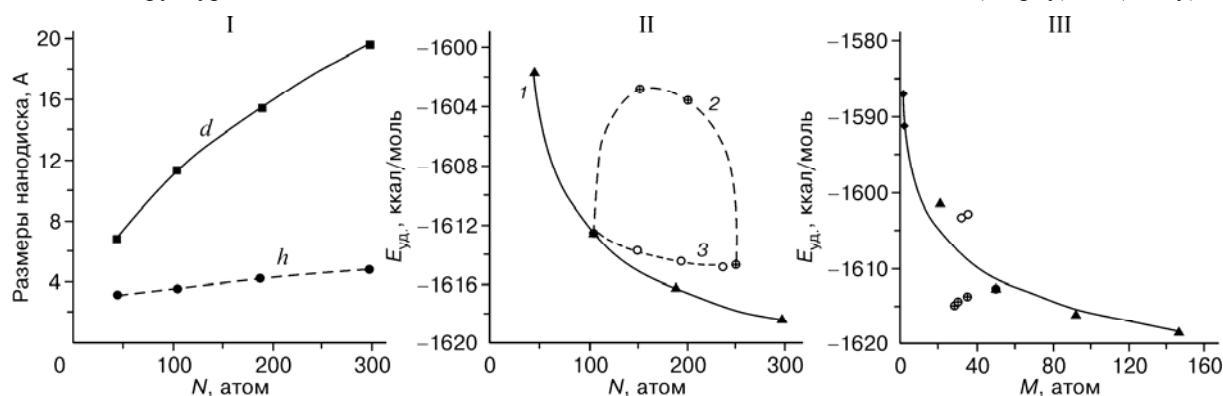
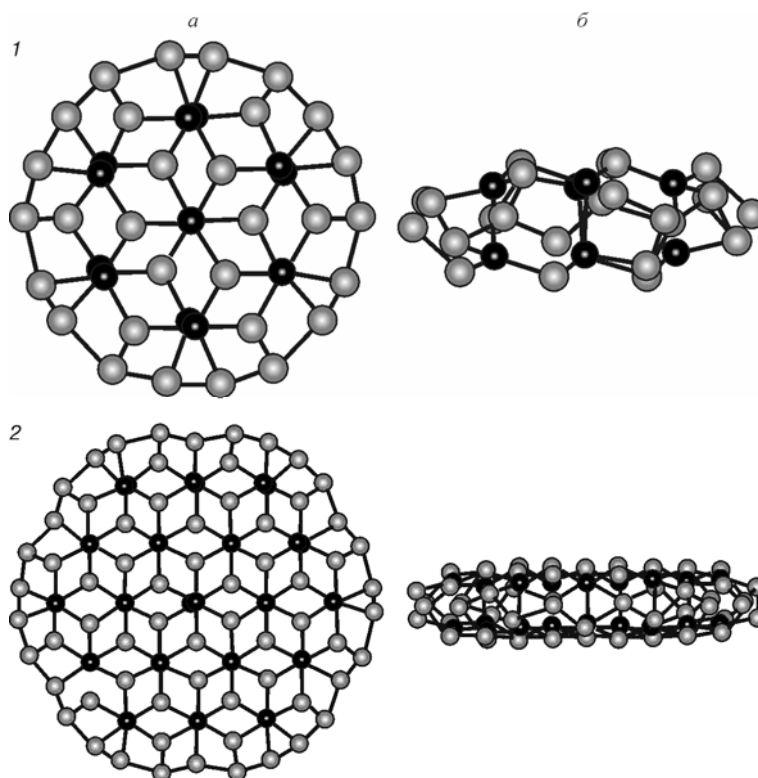
* N — общее число атомов.** M — отношение чисел атомов sp^2/sp^3 .Рис. 3. Структура нанодисков: $C_{104/2}$ — 1, $C_{188/2}$ — 2 и $C_{296/2}$ — 3. Вид вдоль осей z (вверху) и x (внизу)Рис. 4. Зависимость диаметра d и толщины h углеродных нанодисков от количества содержащихся в них атомов (I); зависимость удельной энергии от количества атомов N в нанодисках — 1; нанобатонах типа *armchair* — 2 и *zigzag* — 3 (II); зависимость удельной энергии от M — количества sp^2 -атомов, приходящихся на каждый sp^3 -атом (III). Расчеты методом Хюккеля

Рис. 5. Структура нанодисков:

1 — $C_{44/14}$; 2 — $C_{104/38}$.Вид вдоль осей z (а) и x (б)

Нанодиски с несколькими парами sp^3 -атомов.

Описанные ранее диски имеют одну связь, обеспечивающую "сшивку" двух половинок каркаса, т.е. содержат два sp^3 -атома. Можно предложить сходные структуры, содержащие несколько пар sp^3 -атомов, которые будут иметь две основные разновидности. Первая сохраняет дискообразную форму, близкую к форме описанных выше нанодисков, но при одинаковом числе атомов такие структуры имеют большее число "сшивок", которые распределены по всей поверхности стенок. Расчеты этих структур указывают на возможность их устойчивого существования. В качестве примеров на рис. 5 приведены оптимизированные структуры диска $C_{44/14}$ (с максимально возможным числом sp^3 -атомов — 14) и диска $C_{104/38}$.

Для этой группы дисков общее число атомов $N = 44 + 48i + 12i^2$ (где $i = 0, 1, 2, \dots$), а число sp^3 -атомов (N') может меняться от 4 до $N'_{\max} = 14 + 18i + 6i^2$. Рост числа центральных связей приводит к увеличению d и уменьшению толщины дисков (см. таблицу). Так, для диска $C_{44/14}$ $d = 7,58$ и $h = 2,53$ Å, что на ~12 % больше и на 21 % меньше соответствующих параметров для диска $C_{44/2}$. Вторую разновидность обсуждаемых КНС, включающих несколько линейно расположенных пар sp^3 -атомов, представляют упомянутые нами нанобатоны.

Нанобатоны с двумя или несколькими парами sp^3 -атомов. Простейшие нанобатоны *zigzag* $C_{148/4}$ и *armchair* $C_{152/4}$, полученные вставку в соответствующие диски по одному фрагменту, содержащему пару sp^3 -атомов, приведены на рис. 2. Изображения *zigzag* нанобатонов больших размеров ($C_{192/6}$ и $C_{236/4}$), получаемых из диска $C_{104/2}$ вставкой соответственно двух и трех фрагментов, приводятся на рис. 6. Здесь же представлены *armchair* нанобатоны $C_{200/5}$ и $C_{248/8}$. Форму таких структур можно описать с помощью их ширины d , толщины h и длины L (см. рис. 2). Численные значения этих параметров приведены в таблице. Видно, что толщина и ширина нанобатонов близка к соответствующим величинам исходного диска: для рассмотренных нанобатонов величины h меняются от 3,49 до 3,59 Å, d — от 10,78 до 11,56 Å (для исходного диска $h = 3,52$ и $d = 11,24$ Å). Длина L растет пропорционально увеличению числа составляющих КНС атомов.

В заключение обсудим некоторые энергетические характеристики предложенных каркасных структур. На рис. 4 приводится зависимость удельной энергии КНС ($sp^2 + sp^3$) ($E_{уд}$, расчеты методом Хюккеля) от числа атомов N . Видно, что для нанодисков с ростом N энергия уменьшается, т.е. устойчивость дисков возрастает с ростом их размера. С другой стороны, нанобатоны менее стабильны, чем соответствующие диски, причем наименее устойчивы нанобатоны типа *zigzag*.

Закономерности изменения удельной энергии КНС ($sp^2 + sp^3$) зависят от соотношения числа атомов в различных состояниях гибридизации $M = sp^2/sp^3$, см. таблицу. Из рис. 4 видно, что стабильность КНС падает с уменьшением M , т.е. с увеличением относительного числа sp^3 -атомов, и в пределе $E_{уд}$ стремится к энергии соразмерных "классических" каркасных структур — графитоподобных фуллеренов и нанотрубок, где sp^3 -атомы отсутствуют. В этом отношении ситуация для

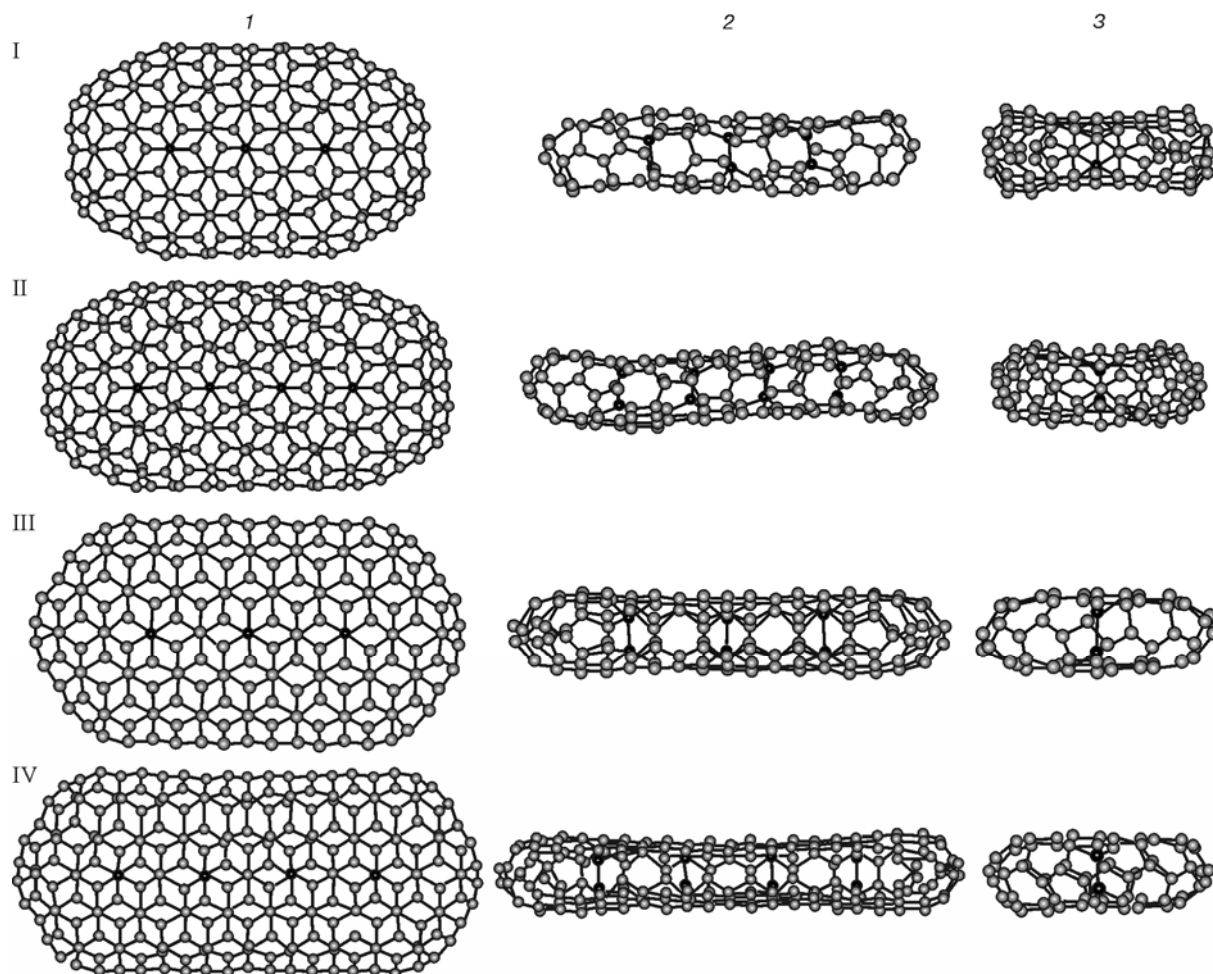


Рис. 6. Структуры нанобатонов: zigzag $C_{192/6}$ — I, zigzag $C_{236/4}$ — II, armchair $C_{200/5}$ — III и armchair $C_{248/8}$ — IV. Приведен вид вдоль осей z (1), y (2) и x (3)

предлагаемых КНС ($sp^2 + sp^3$) подобна таковой для другого класса "смешанных" КНС — графитоподобных фуллеренов и нанотрубок ($sp + sp^2$) [15 — 19], оказывающихся менее устойчивыми, чем "чистые" sp^2 -наноструктуры.

Можно предположить, что вероятным способом синтеза КНС ($sp^2 + sp^3$) станет барическая (или термобарическая) обработка графитоподобных фуллеренов и коротких НТ, что приведет к деформации их стенок [34 — 36] и создаст условия для их ковалентной "сшивки".

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен новый класс "смешанных" наноструктур ($sp^2 + sp^3$) — так называемых нанодисков и нанобатонов, состоящих из графитоподобных sp^2 -оболочек, включающих пары sp^3 -атомов, которые образуют прямые ковалентные связи между противоположными стенками этих каркасных структур. Описаны морфология и способы построения наноструктур ($sp^2 + sp^3$). Энергетические оценки показывают, что при определенных условиях синтеза (например, при термобарической обработке графитоподобных фуллеренов или замкнутых нанотрубок) образование таких структур вполне вероятно. Можно ожидать, что предложенные наноструктуры будут обладать нетрадиционными электронными, зарядовыми и магнитными свойствами, связанными с присутствием неэквивалентных sp^2 -, sp^3 -центров. Их исследования в настоящее время проводятся.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МД-1654.2004.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heimann R.B., Evsyukov S.E., Koga Y. // Carbon. – 1997. – **35**. – P. 1654 – 1658.
2. Хайманн Р.Б., Евсюков С.Е. // Природа. – 2003. – № 8. – С. 1 – 16.
3. Станкевич И.В., Никеров М.В., Бочвар Д.Ф. // Успехи химии. – 1984. – **7**, № 8. – С. 1101 – 1131.
4. Diederich F., Rubin Y. // Angew. Chem. Int. Ed. – 1992. – **31**. – S. 1101 – 1123.
5. Sihn S., Rice B.P. // J. Composite Mater. – 2003. – **37**, N 15. – P. 1319 – 1336.
6. Park N., Ihm J. // Phys. Rev. B. – 2000. – **62**, N 11. – P. 7614 – 7618.
7. Bucknum M.J. // Carbon. – 1997. – **35**, N 1. – P. 1 – 16.
8. Berber S., Osawa E., Tomanek D. // Phys. Rev. B. – 2004. – **70**, N 8. – art. 085417.
9. Bayghman R.H., Eckhardt H., Kertesz M. // J. Chem. Phys. – 1987. – **87**. – P. 6687 – 6699.
10. Narita N., Nagai S., Suzuki S., Nakao K. // Phys. Rev. B. – 1998. – **58**, N 16. – P. 11009 – 11014.
11. Сабиров А.Р., Станкевич И.В., Чернозатонский Л.А. // Письма в ЖЭТФ. – 2004. – **79**, № 3. – С. 153 – 157.
12. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. / Eds. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Eklund. – San-Diego: Academic Press, 1996.
13. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Physical Properties of Carbon Nanotubes. – L.: Imperial College Press, 1998.
14. Harris P.J.F. Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty First Century. – Cambridge: University Press, 1999.
15. Беленков Е.А. // Изв. Челябинского научного центра. – 2002. – № 1 (14). – С. 12 – 16.
16. Беленков Е.А. // Там же. – 2002. – № 1 (14). – С. 17 – 21.
17. Belenkov E.A. // News United Phys. Soc. Russian Federation. – 2002. – N 1 (<http://www.uniphys.ru/journal/N1-02>).
18. Coluci V.R., Braga S.F., Legoas S.B. et al. // Nanotechnology. – 2004. – **15**. – P. S142 – S149.
19. Enyashin A.N., Sofronov A.A., Makurin Yu.N., Ivanovskii A.L. // J. Mol. Struct. – 2004. – **684**, N 1. – P. 29 – 33.
20. Yakobson B.I., Avouris P. Carbon Nanotubes / Eds. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris // Topics Appl. Phys. – 2001. – **80**. – P. 287 – 327.
21. Popov V.N. // Mater. Sci. Engineering R. – 2004. – **43**. – P. 61 – 102.
22. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Charlier J.C., Hernandez E. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. – 2004. – **362**. – P. 2065 – 2098.
23. Jeng Y.R., Tsai P.C., Fang T.H. // J. Phys. Chem. Sol. – 2004. – **65**. – P. 1849 – 1856.
24. Zhao X., Ando Y., Liu Y. et al. // Phys. Rev. Lett. – 2003. – **90**, N 18. – art. 187401.
25. Liu Y., Jones R.O., Zhao X., Ando Y. // Phys. Rev. B. – 2003. – **68**. – art. 125413.
26. Shenderova O.A., Zhirnov V.V., Brenner D.W. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. – 2002. – **27**, N 3/4. – P. 227 – 356.
27. Komatsu K., Fujiwara K., Tanaka T., Murata Y. // Carbon. – 2000. – **38**. – P. 1529 – 1534.
28. Erkoç S. // Physica E. – 2004. – **25**. – P. 69 – 77.
29. Соколов В.И., Станкевич И.В. // Успехи химии. – 1993. – **62**, № 5. – С. 455 – 473.
30. Fowler P.W., Manolopoulos D.E. Atlas of Fullerenes. – Oxford: Clarendon Press, 1995.
31. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // Усп. физич. наук. – 1995. – **165**, № 9. – С. 977 – 1009.
32. Car R., Parinello M. // Phys. Rev. Lett. – 1985. – **55**, N 22. – P. 2471 – 2474.
33. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2003.
34. Elliott J.A., Sandler J., Windle A.H. et al. // Phys. Rev. Lett. – 2004. – **92**, N 9. – art. 095501.
35. Zang J., Treibergs A., Han Y., Liu F. // Ibid. – 2004. – **92**, N 10. – art. 105501.
36. Zhang X.Y., Sun D.Y., Liu Z.F., Gong X.G. // Phys. Rev. B. – 2004. – **70**, N 3. – art. 035422.