

Графен-нанотрубные структуры: строение и энергетика образования

Л. А. Чернозатонский¹⁾, Е. Ф. Шека⁺, А. А. Артюх

Институт биохимической физики РАН, 119334 Москва, Россия

⁺Российский университет дружбы народов РФ, 117198 Москва, Россия

Поступила в редакцию 27 февраля 2009 г.

Рассмотрен новый класс углеродных наноструктур: ковалентно-(или молекулярно-)связанных фрагментов графена и углеродной нанотрубы. Расчеты полуэмпирическим и молекулярно-динамическим методами показали, что наиболее энергетически устойчивые системы – это структуры, образующиеся при соединении атомов края нанотрубы к плоскому участку графенового нанофрагмента или атомов его края с атомами нанотрубы, находящимися на образующей ее цилиндра, а также графеновые наноленты, “приклеенные” к нанотрубке силами ван-дер-ваальса вдоль нее.

PACS: 71.15.Pd, 81.05.Zx, 81.07.De, 81.07.N6

Введение. В настоящее время к структурам из углеродных нанотрубок и графенов проявляется огромный интерес прежде всего как к новым легким проводящим материалам, к тому же обладающими уникальными механическими свойствами. Промышленное крупномасштабное получение однослойных углеродных нанотрубок стало реальным после работы Хато с сотрудниками [1]. Совсем недавно японскими исследователями получен композит из нанотрубной структуры, покрытой графеновыми слоями [2]. Мы предложили возможный механизм ковалентной связи открытой химически активной части нанотрубки с серединой графенового кусочка [3].

Известно также, что отдельные однослойные углеродные нанотрубки (single-wall nanotubes – SWNT) [4] и графеновые нанокусочки (graphene nanoplate – GNP) [5–7] и наноленты (graphene nanoribbon – GNR) [6] можно получить в специально приготовленных растворах. Поэтому мы полагаем, что можно приготовить подобный раствор и из смеси фрагментов SWNT и GNP (или GNR). Поскольку оба фрагмента химически активны и характеризуются значительными донорно-акцепторными свойствами [4], можно ожидать образования в растворе двух типов композитов этих фрагментов, а именно, ковалентно связанных при малых межфрагментных расстояниях и слабо связанных ван-дер-ваальсовых комплексов на больших расстояниях. В работе рассматриваются композитные структуры, образования которых можно ожидать в таких слабо разбавленных растворах.

Методы расчета. Расчет реакций ковалентного присоединения нанотрубок к графенам и наоборот был осуществлен в приближении нарушенной симметрии неограниченного Хартри-Фока (unrestricted broken spin-symmetry Hartree-Fock – UBS HF), реализованного в виде полуэмпирического расчета в версии AM1, который успешно применялся для расчета химической активности фуллеренов [7], углеродных нанотрубок [8, 9] и графена [10]. Для расширения возможностей квантовохимического (КХ) расчета при рассмотрении конфигураций с большим числом атомов и для учета влияния температуры был использован метод молекулярной динамики (МД) с потенциалами Леннарда-Джонса и Терсова-Бреннера, специально подобранными для оптимизации углеродных структур (см. [11] и ссылки в ней).

Ковалентно-связанные структуры. Обозначим рассмотренные композитные структуры как А/В (каждый из партнеров А и В соответствуют либо NT либо GNP), в котором на первом месте стоит более реактивный партнер. Рассмотрим вначале композиты NT/GNP_h, образующиеся присоединением различных нанотрубок с открытым концом к середине графеного листа в форме гексагона GNP_h (рис.1). NT партнеры представлены фрагментами (12,0), (6,6) и хиральной (11,2) нанотрубок, соизмеримых по диаметру (≈ 1 нм) и длине (≈ 2 нм). Атомарная химическая восприимчивость (АХВ, плотность эффективно неспаренных электронов на атоме N_{DA}) на открытых концах нанотрубок близка к единице [8, 9], что обуславливает высокую эффективность химического присоединения нанотрубок к графену с образованием структур типа “ручки молотка”. КХ и МД

¹⁾e-mail: cherno@sky.chph.ras.ru

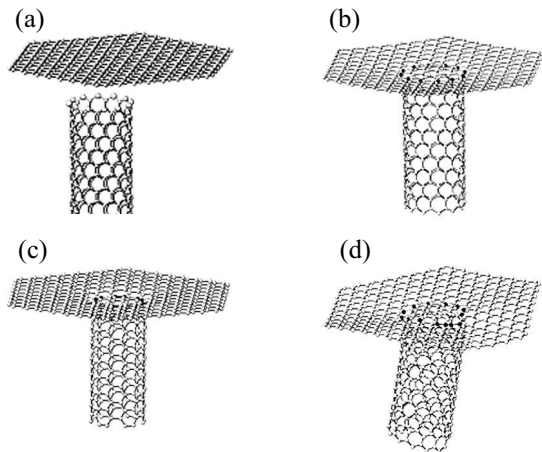


Рис.1. Структуры NT/GNP_h: (а) – нанотруба (12,0) с химически активными атомами С (светлыми кружками) на конце подходит к середине графенового нанокусочка, (б) – те же углеродные нанообъекты после реакции присоединения; (с) и (д) – нанотрубы (6,6) и (11,2) с присоединенным графеном. Темные кружки на рис.(б)-(д) – sp^3 -гибридизованные атомы на границе присоединения

расчеты показывают, что при стартовых межфрагментных расстояниях ≤ 0.25 нм трубки присоединяются к графену с образованием границы раздела из атомов углерода в sp^3 -конфигурации, образующих межфрагментные химические С-С связи. Мы рассматриваем графеновые фрагменты с краями “зигзажной” и “кресельной” форм, поскольку такие конфигурации преимущественно получаются в экспериментах. Так недавно было показано, что с помощью наночастиц Fe [12] или Ni [13] можно контролируемо нарезать подобные нанографены.

Показанные на рис.1 структуры получены в результате МД расчета. Композиты конфигурировались таким образом, чтобы обеспечить максимальную зону контакта, включающую сравнимые числа sp^3 -гибридизованных атомов у всех композитов. Энергетическую устойчивость композитов будем характеризовать изменением полной энергии E , определяемой по формуле

$$E(\text{eV/atom}) = (E_{st} - E_G - E_{NT})/N_{st},$$

где энергии E_G , E_{NT} и E_{st} суть энергии графеного и нанотрубного фрагментов и их ковалентно-связанной структуры с числом атомов N_{st} , соответственно. Полученные данные приведены в таблице. Нанотрубки (6,6) и (12,0) отличаются конфигурацией свободных концов и, соответственно, значениями АХВ примерно на 10% в пользу зигзажного конца. Этому соответствует ожидаемое направление изменения полной

энергии (см. таблицу). В зоне контакта хиральной трубки с графеном образуется больше межфрагментных С-С связей (14 вместо 12 в двух первых случаях). Однако, несмотря на это, образование композита менее выгодно, поскольку, как следует из таблицы, полная энергия композита по абсолютной величине меньше таковой для самой трубки. Таким образом, из трех рассмотренных композитов структура NT(12,0)/GNP_h оказывается наиболее энергетически выгодной как по полной энергии 7.097 эВ, так и по стабильности (выигрышу $E = 0.024$ эВ).

Композиты GNR/NT, отвечающие присоединению графенового нанофрагмента к цилиндрической поверхности нанотрубки, представлены на рис.2. При конфигурировании композитов мы исходили из

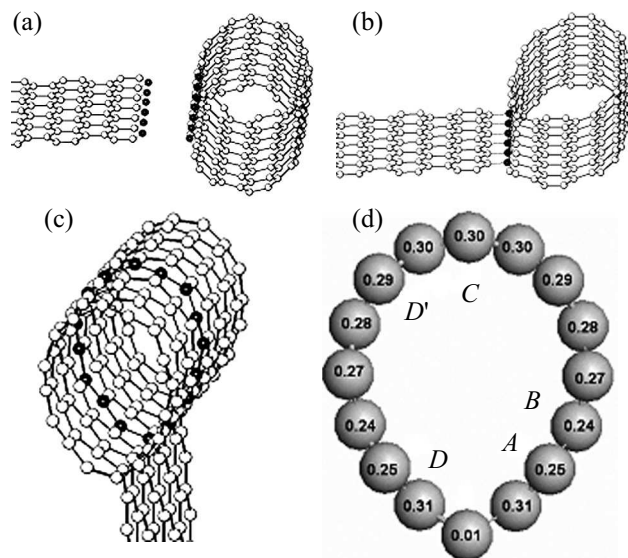


Рис.2. Ковалентно-связанные GNR/NT структуры: (а) – Начальный этап присоединения “зиг-заг” (Z)-края графенового фрагмента 12AGNR при его подходе сбоку к образующей нанотрубки (6,6), темные кружки – химически-активные атомы; (б) – оптимизированная структура 12AGNR{384}/(6,6)NT{180} из ковалентно-связанных объектов, темные кружки – sp^3 -гибридизованные атомы на границе присоединения, (с) общий вид оптимизированной структуры 8ZGNR{72}/NT(8,0){160} с выделенными темными атомами на “срезе” нанотрубки: нанотруба (8,0) присоединена рядом атомов А к “кресельному” краю графеновой наноленты 8ZGNR; (д) – химическая активность атомов на срезе – число на атоме есть плотность неспаренных электронов N_{DA} . В фигурных скобках указано число атомов во фрагменте

того обстоятельства, что наиболее химически активные атомы нанографенов располагаются на его краях [10, 14]. Результат взаимодействия фрагментов ока-

Полные энергии фрагментов E_i и различных структур из них E_{st} , а также выигрыш по энергии E в процессе их ковалентного присоединения (приведены абсолютные значения в единицах эВ/атом)

Структура	Количество атомов N_i	Энергия E_i (или E_{st}) эВ/атом	$\Sigma E_i N_i / N_s$, эВ/атом	$E = E_{st} - \Sigma E_i$, N_i / N_s , эВ/атом
NT(6,6)	180	7.0332		
NT(12,0)	240	7.0782		
NT(11,2)	242	7.0773		
GNPh	384	7.069		
NT(12,0)/GNPh (рис.1a)	624	7.0969	7.0725	$E = 0.0244$
NT(6,6)/GNPh (рис.1c)	564	7.0623	7.0577	$E = 0.0046$
NT(11,2)/GNPh (рис.1d)	626	7.0741	7.0722	$E = 0.0019$
8ZGNR	136	6.8445		
2×8ZGNR/NT(12,0) (рис.3a)	512	6.9691	6.9540	$E = 0.0151$
8ZGNR/2NT(12,0)	616	7.0389	7.0266	$E = 0.0123$
4×8ZGNR/ NT(12,0) “кристалл”, (рис.3f)	82 (элементарная ячейка)	7.271		
Графит (AB структура)		7.34		

зывается одинаковым, вне зависимости от того, использованы ли для их получения методы МД (рис.2b) или КХ (рис.2c, d).

На рис.2d показано изменение распределения АХВ по атомам поперечного сечения трубки (8,0). Как видно из рисунка, форма цилиндрического сечения трубки и АХВ ее атомов меняется при образовании на ее образующей sp^3 -гибридизированных атомов после присоединения нанографена. Расчет для свободной трубки показал [9], что $N_{DA} \cong 0.3$ для всех атомов на “срезе” нанотрубки, доказывая ее ненулевую химическую активность, проявляющуюся при функционализации SWNT [4, 15]. После присоединения к “кресельному” краю 8ZGNR (обозначения различных GNR см. в [16]) фрагмента нанотрубки (8,0) на ее срезе наиболее реакционными остаются только атомы вблизи А-ряда sp^3 -атомов и ряд атомов С, расположенных на участке среза с наибольшей кривизной (на противоположной А-ряду образующей). Таким образом, другому графеновому нанофрагменту с “кресельным” краем выгодно подойти и присоединиться к подобной GNR/NT структуре, например, с противоположной стороны, как это показано на рис. 3a. Энергетически такое присоединение оказывается весьма выгодным, например, в случае присоединения двух графеновых лепестков к нанотрубе (12,0) стабильная структура $2 \times 8ZGNR/NT(12,0)$ оказывается с выигрышем $E = 0.015$ эВ – см. таблицу.

Последующая после такого присоединения деформация фрагмента нанотрубки (12,0) вызывает перераспределение химической активности атомов на ней, и, в принципе, ничто не запрещает присоединяться другим графеновым нанофрагментам к образовавшимся новым химически активным sp^2 -атомам нанотрубного фрагмента. Графеновый фрагмент в структуре 8ZGNR/NT(12,0) может присоединить с другого своего конца второй фрагмент нанотрубки и образовать структуру 8ZGNR/2NT(12,0) с выигрышем $E = 0.012$ эВ (таблица). Естественно предположить, что в растворе смеси графеновых и нанотрубных фрагментов могут образоваться наноструктуры из большего их количества, связанных ковалентно между собой. Мы построили и оптимизировали примеры таких структур – фрагмента нанотрубки (12,0) с двумя, четырьмя и шестью графеновыми лепестками нанолента 8ZGNR (GNR/NT “шестеренки”) – рис.3a-f. МД расчет показывает, что каждое последующее присоединение лепестка (или фрагмента трубы) к предыдущей структуре увеличивает стабильность последующей ковалентно-связанной структуры. Так, например, образование периодической структуры – “кристалла” $2D-4 \times 8ZGNR/NT(12,0)$ с квадратной элементарной ячейкой с размером $a = 3.34$ нм примерно на 0.2 эВ/атом энергетически выгоднее отдельно взятых фрагментов, а полная энергия такой структуры всего на 0.06 эВ/атом отличается от ее величины для гра-

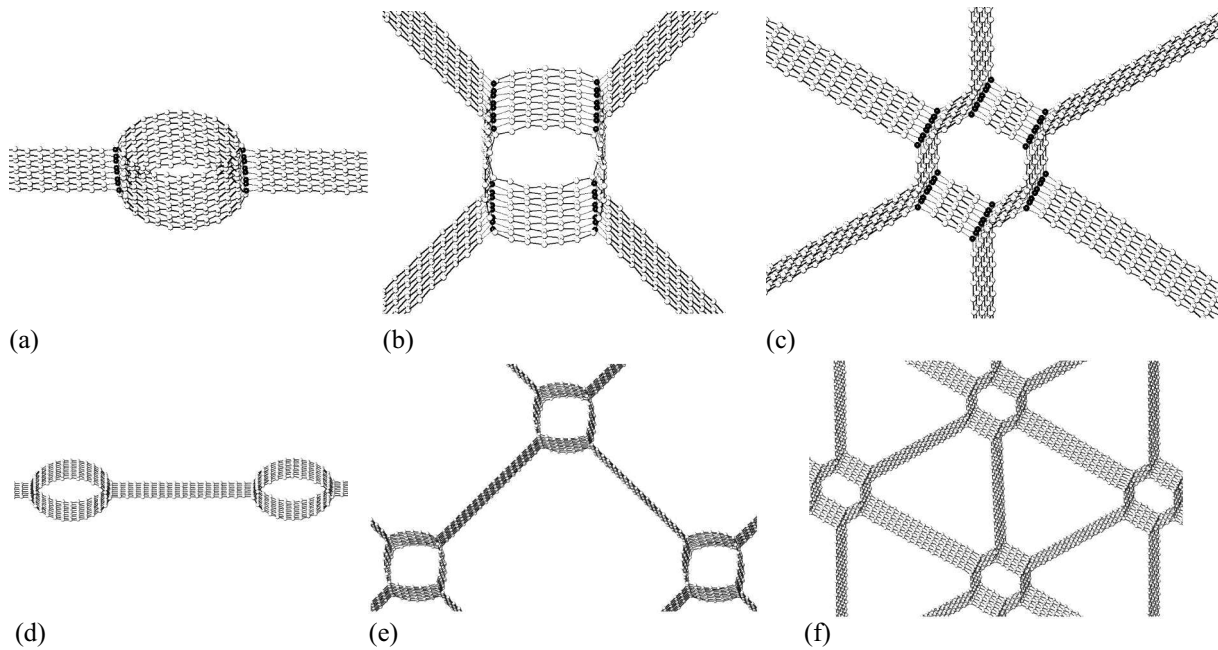


Рис.3. Структуры ZGNR/NT из ковалентно связанных фрагментов графеновых лент 8ZGNR и (12,0) нанотруб: (a) двух- (b) четырех- (пропеллер) (c) шести-лепестковая; и соответствующие им (d)-(f) периодические квази-1D и 2D “кристаллы”. Темные кружки на (a)-(c) – sp^3 -гибридизованные атомы на границе присоединений

фита (см. рис.3е и таблицу). Примеры таких 1D и 2D (квази-одномерных и двумерных) “кристаллов”, оптимизированных МД, приведены на рис.3d-f.

Разумеется, что графеновые и нанотрубные фрагменты в процессе полимеризации в смеси могут перепутаться между собой и образовать квазиаморфный материал. Жесткость такого материала из-за появления “алмазных” sp^3 -атомов связи между нано-фрагментами должна превышать жесткость материала из тех же углеродных нанотрубок. Следует ожидать, что подобные нанопористые и легкие углеродные материалы будут обладать особыми физическими свойствами.

Молекулярно-связанные структуры. Если графеновый фрагмент расположен или проходит на расстоянии ≥ 0.35 нм от нанотрубки (рис.4а, d), то ван-дер-ваальсовое взаимодействие может “приклеить” его к поверхности трубки. Подход нанографена к нанотрубке своим краем “сбоку” по касательной и установление квазистационарного режима, выявленные в процессе МД расчета при температуре $T = 400$ К, иллюстрируются рис.4. Для моделирования был выбран фрагмент хиральной нанотрубки (11,2). На рис.4а, с показано развитие процесса образования устойчивой структуры слабо связанного композитного комплекса при взаимодействии квадратного GNP и трубки. Молекулярное притяжение края GNP приводит к его перемещению (рис.4b). В квазиравновес-

ном состоянии, наступающем после 12 пс от начала процесса, GNP “обволакивает” трубу – рис.4с. При этом графеновый фрагмент, разворачиваясь вокруг своей диагонали и несколько сгибаясь, выстраивается относительно нанотрубки таким образом, чтобы его диагональ была параллельна образующей трубки, обуславливая, таким образом, максимальное число межфрагментных ван-дер-ваальсовых контактов.

Процесс образования ван-дер-ваальсового комплекса нанолента – нанотрубка 8ZGNR/ NT(11,2) проиллюстрирован рис.4d-h. И в этом случае ван-дер-ваальсово притяжение края наноленты приводит к ее продвижению к поверхности нанотрубки, рис.4е. После 12 пс расчета структура переходит в квазиравновесное состояние, в котором нанолента вытягивается вдоль нанотрубки – рис.4f. Вид ее в сечении – рис.4h – показывает, что средняя часть наноленты (по ширине) максимально приближена к нанотрубке, в то время как ее края несколько отодвинуты от поверхности нанотрубки и, как показывает МД моделирование, колеблются при $T = 400$ К. Мы промоделировали также случай образования подобной структуры из той же наноленты с длинным фрагментом двустенной нанотрубки (11,2)@(15,15). В оптимизированной при $T = 0-300$ К структуре нанолента 8ZGNR оказывается практически полностью “прижатой” к внешней нанотрубке (15,15) с большим, ≈ 2 нм, диаметром, а энергетическая устойчивость такой нано-

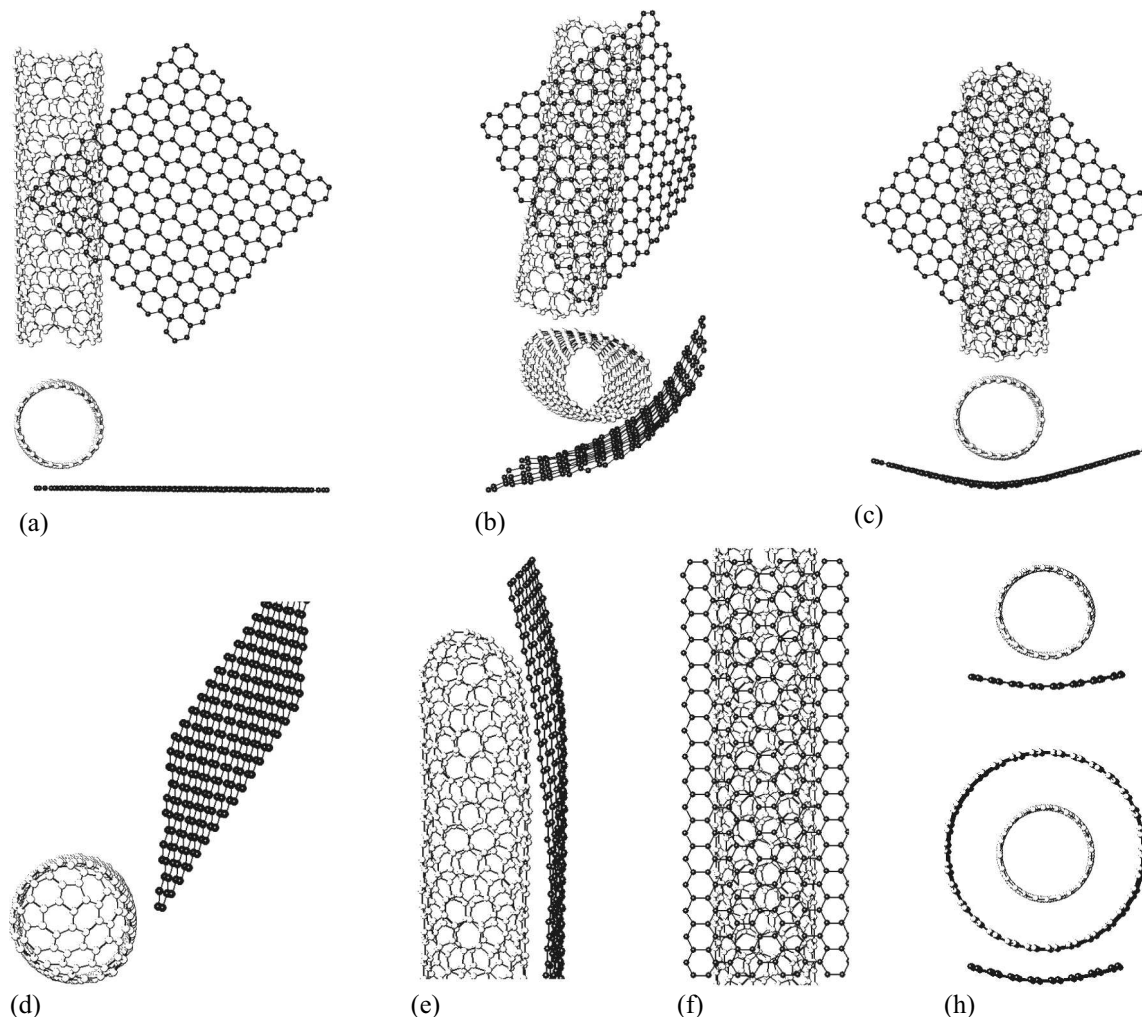


Рис.4. Образование молекулярно-связанных структур при последовательных шагах от начальной к оптимальной конфигурации- виды даны в двух проекциях. (a)-(c) – “квадратный” наносочек-нанотруба – $\text{GNP}_s\{252\}/\text{NT}(11,2)\{378\}$; (d)-(f) – нанолента-нанотруба, “закрытая” с одного конца, – $8\text{ZGNR}\{264\}/\text{NT}(11,2)\{517\}$; (a) и (c) – острый край графеновой чешуйки подходит к нанотрубе сбоку – время $t = 0$ пс, (a) и (c) – $t = 4$ пс и 12 пс, соответственно, (h) – проекции среза наноструктур: вверху – $8\text{ZGNR}\{264\}/\text{NT}(11,2)\{517\}$, внизу – $8\text{ZGNR}\{264\}/\text{NT}(11,2)\{1547\}$. В фигурных скобках указано число атомов во фрагменте

ленты в данном случае на 0.01 эВ/атом оказывается более выгодной по сравнению с той же лентой, “прижатой” к трубке (11,2), рис.4h. Температурные колебания первоначального фрагмента нанотрубок (11,2) и (11,2)@(15,15) уменьшаются по амплитуде, что говорит об увеличении их жесткости с присоединением наноленты. Отметим, что конфигурация трубок в рассмотренных выше структурах слабо изменяется при увеличении температуры до $T = 700 \text{ К}$. МД расчеты показывают, что трубки остаются почти прямыми при длине $\sim 10 \text{ нм}$, а сама лента принимает различные формы, немного изменяя как планарную, так и аксиальную ориентацию, колеблясь около квазиравновесных положений, отвечающих $T = 400 \text{ К}$.

Представленные композитные структуры ждут своего воплощения на практике. Несомненно, такие, или подобные им структуры будут получены в ближайшее время. Не вызывает сомнения и тот факт, что эти новые материалы обладают исключительно широким спектром электронных и механических свойств и могут быть востребованы в различных физико-химических приложениях.

Авторы благодарны за обсуждения И.В. Станкевичу, Д. Томанику (D. Tomanek) и Б. Якобсону (B. Yakobson). Работа выполнена в рамках проектов Российского фонда фундаментальных исследований (# 08-02-01096) и Программы РАН № 27.

1. K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno et al., *Science* **324**, 236 (2005).
2. D. Kondo, S. Sato, and Y. Awano, *Appl. Phys. Express* **1**, 074003 (2008).
3. E. F. Sheka and L. A. Chernozatonskii, arXiv:0901.3624v1, <http://arxiv.org/abs/0901.3624> 22 Jan 2009.
4. *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Eds. M. Dresselhaus, H. Dresselhaus, and A. Rao, Springer-Verlag, New York, LLC 2008.
5. S. Stankovich, D. A. Dikin, S. Dommett et al., *Nature* **442**, 282 (2006).
6. X. Li, X. Wang, L. Zhang et al., *Science* **319**, 1229 (2008).
7. E. F. Sheka, *Int. Journ. Quant. Chem.* **107**, 2935 (2007).
8. E. F. Sheka and L. A. Chernozatonskii, *J. Phys. Chem. C* **111**, 10771 (2007).
9. E. F. Sheka and L. A. Chernozatonskii, *Int. Journ. Quant. Chem.* 2009 (в печати).
10. E. F. Sheka and L. A. Chernozatonskii, arXiv:0901.3757v1 <http://arxiv.org/abs/0901.3624> 23 Jan 2009.
11. E. E. Belova and L. A. Chernozatonskii, *Phys. Rev. B* **75**, 073412 (2007).
12. S. Datta, D. R. Strachan, S. M. Khamis, and A. T. Johnson, *Nano Lett.* **8**, 1912 (2008).
13. L. Ci, Z. Xu, L. Wang et al., *Nano Res.* **1**, 116 (2008).
14. Y. Niimi, T. Matsui, H. Kambara et al., *Phys. Rev. B* **73**, 085421 (2006).
15. S. Banerjee, T. Hemray-Benny, and S. S. Wong, *Adv. Mater.* **17**, 17 (2005).
16. Y. W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 216803 (2006).