

# Связь химических свойств углеродных нанотрубок с их атомной и электронной структурами

© Ф.Н. Томилин<sup>\*,\*\*</sup>, П.В. Аврамов<sup>\*\*,\*\*\*\*</sup>, А.А. Кузубов<sup>\*\*,\*\*\*</sup>, С.Г. Овчинников<sup>\*\*,\*\*\*\*</sup>, Г.Л. Пашков<sup>\*</sup>

\* Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, 660041 Красноярск, Россия

\*\* Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

\*\*\* Сибирский государственный технологический университет, 660041 Красноярск, Россия

\*\*\*\* Красноярский государственный университет, 660079 Красноярск, Россия

E-mail: felix@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 4 сентября 2003 г.)

Полуэмпирическим квантово-химическим методом РЗМ изучалась природа химической связи углеродных нанокластеров и рассматривалось влияние атомной структуры на их электронные характеристики и химические свойства. Предложена  $\sigma$ - $\pi$ -модель химической связи в нанотрубках. Показано, что в рамках этой модели нанотрубки являются объектами с малой долей  $\pi$ -состояний на потолке валентной зоны.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования „Квантово-химические расчеты нанокластеров“ Красноярского научно-образовательного центра высоких технологий, созданного на средства ФЦП „Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки“ (гранты № 31 и 69), и Шестого конкурса научных проектов молодых ученых РАН (грант № 155).

## 1. Выбор объектов исследования

Особенностью элементарного углерода является его способность образовывать практически любые сложные объемные структуры, состоящие из многоугольников. Нанотрубки были предсказаны теоретически Корниловым в 1977 г. [1,2] и Чернозатонским в 1991 г. [3], а экспериментально зафиксированы Иджимой в 1991 г. [4]. В настоящее время нанотрубки используются как материал, из которого можно конструировать различные макромолекулярные структуры, размеры которых достигают сотен нанометров. Открытие нанотрубок вызвало большой интерес в связи с возможностью создания материалов с необычными физико-химическими свойствами.

В настоящей работе изучалась природа химической связи углеродных нанокластеров и рассматривалось влияние атомной структуры на электронные характеристики. Для модельных расчетов были выбраны две структуры с одним набором атомов по окружности углеродного цилиндра. Это зигзагообразная (10,0) и зубчатая нанотрубки (5,5), которые различаются взаиморасположением шестиугольников по отношению к продольной оси трубки и радиусами. Выбор размерности трубок ограничивался вычислительными возможностями: количество атомов в трубках варьировалось от 150 до 250, длина трубок изменялась от 15 до 25 nm. Оборванные химические связи на концах углеродных нанокластеров замещались водородом.

Все нанотрубки анализировались с помощью полуэмпирических расчетов РЗМ [5] в рамках программы GAMESS [6]. Полуэмпирические методы позволяют описать как атомную (длины связей, углы), так и электрон-

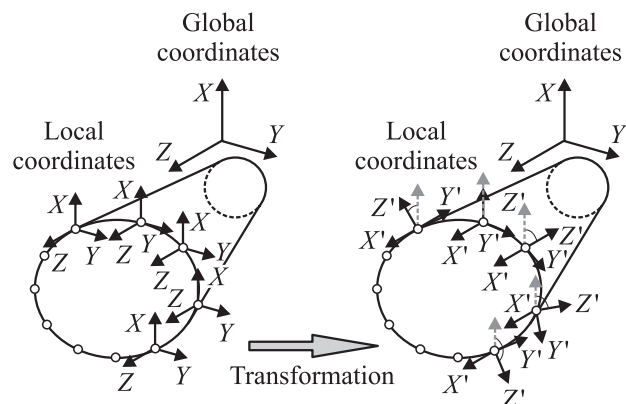
ную структуру (фотоэлектронные спектры), что было подтверждено в ряде работ (см., например, [7,8]). Кроме того, используемый метод позволяет производить расчет электронной и атомной структуры достаточно больших кластеров.

## 2. Построение электронных плотностей

В настоящей работе электронная структура рассматривалась на основании данных об электронных плотностях состояний. Строился энергетический спектр молекулы, в котором каждая молекулярная орбиталь представлялась в виде линии; интенсивности всех линий принимались равными единице. Далее каждая линия заменялась гауссовым распределением с полушириной на заданной полувысоте (0.1 eV), интенсивности всех распределений при каждом значении энергии складывались.

При построении парциальной электронной плотности состояний атомных орбиталей  $x$  интенсивность каждой линии соответствующей молекулярной орбитали  $y$  принималась равной сумме квадратов коэффициентов при атомных орбиталях  $x$  в разложении МО ЛКАО орбитали  $y$ . Далее алгоритм построения парциальной плотности состояний был аналогичен алгоритму построения полной плотности состояний.

В стандартных квантово-химических программах волновые функции  $P$ -орбиталей для каждого атома ориентированы согласно глобальной системе координат. Для интерпретации парциальных электронных плотностей молекул со сферической и цилиндрической симметрией



**Рис. 1.** Преобразование  $P$ -волновых функций углерода из системы глобальных координат в систему локальных для нанотрубок.

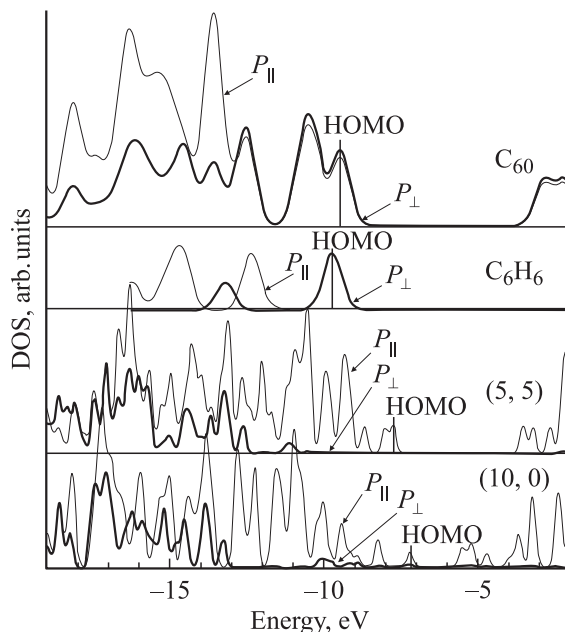
иногда проводят трансформацию базиса, полученного для каждого атома углерода в результате расчетов, из глобальной в локальную систему координат через преобразование Эйлера. В случае нанотрубки это цилиндрическое преобразование относительно продольной оси трубки, когда одна из  $P$ -орбиталей атома углерода ориентирована перпендикулярно поверхности трубки (рис. 1). В результате трансформации базиса получается система орбиталей, направленных нормально ( $P_{\perp}$ ) и тангенциально ( $P_{\parallel}$ ) к плоскости трубки.

### 3. Результаты расчетов нанокластеров

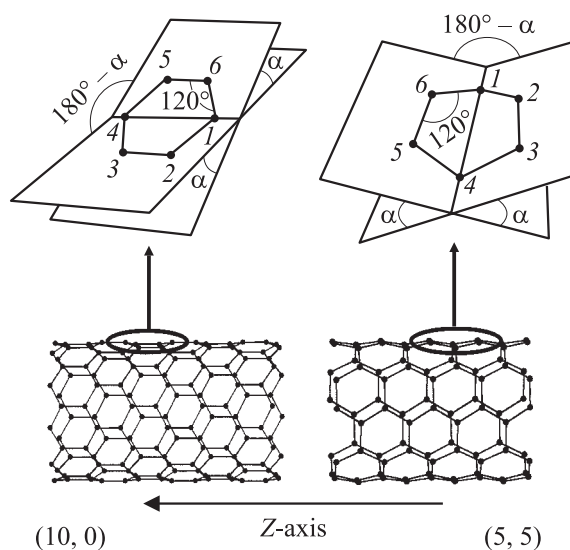
Изучение природы химической связи проводилось путем сравнения электронных плотностей состояний. Сравнивались плотности состояний как для  $P$ -орбиталей, тангенциально направленных к плоскости молекулы ( $P_{\parallel}$ ,  $\sigma$ -характер связывания), так и для  $P$ -орбиталей, располагающихся по нормали к поверхности трубки ( $P_{\perp}$ ,  $\pi$ -характер связывания) (рис. 2).

Интересно для сравнения при изучении нанотрубок рассмотреть электронную структуру фуллеренов (сферическая структура) и бензола (плоская структура) (рис. 3). Из рис. 3 видно, что в бензоле верхние уровни в валентной области представлены исключительно  $\pi$  ( $P_{\perp}$ )-связыванием, а в фуллерене  $C_{60}$  наблюдается энергетическое смешивание  $P_{\parallel}$ - и  $P_{\perp}$ -состояний (примерно в равной пропорции) [9]. Молекула бензола имеет форму правильного шестиугольника,  $\sigma$  ( $P_{\parallel}$ )- и  $\pi$  ( $P_z$  или  $P_{\perp}$ )-связи энергетически разделены, и верхние орбитали представлены исключительно  $P_z$  ( $P_{\perp}$ )-орбиталями. Молекула фуллерена  $C_{60}$  имеет форму икосаэдра, шестиугольники лежат на гранях фигуры и не деформированы. Вследствие кривизны поверхности происходит смешивание  $P_z$  ( $P_{\perp}$ )-  $P_x$ ,  $P_y$  ( $P_{\parallel}$ )-орбиталей, верхние валентные энергетические уровни представляют собой смесь  $P_{\perp}$  и  $P_{\parallel}$ -состояний.

На рис. 2 представлены парциальные плотности для  $P_{\parallel}$ - и  $P_{\perp}$ -состояний рассчитанных углеродных нанотрубок. Из этого рисунка видно, что электронные функции, тангенциально и нормально расположенные к поверхности структуры и соответственно определяющие  $\sigma$  ( $P_{\parallel}$ )- и  $\pi$  ( $P_{\perp}$ )-связывание, вследствие кривизны поверхности углеродной нанотрубки оказываются энергетически смешанными. Соотношение вкладов этих волновых функций в молекулярные орбитали определяет природу химической связи в нанотрубках. Верхние заполненные уровни в валентной области нанотрубок представле-



**Рис. 2.** Парциальные  $P_{\parallel}$  и  $P_{\perp}$  электронные плотности углеродных наноструктур.



**Рис. 3.** Торсионные углы углеродных нанотрубок.  $a$  — (10,0),  $b$  — (5,5).

ны преимущественно  $P_{\parallel}$ -составляющей и малой долей  $P_{\perp}$ -состояний. В нанотрубках структура имеет вид цилиндра, и исходя из общих предположений пропорция смешивания  $P_{\perp}$ - и  $P_{\parallel}$ -функций на потолке валентной зоны должна быть промежуточной между величинами пропорции для бензола и фуллеренов. Обсудим, почему этого не происходит.

Сначала проанализируем природу химической связи для трубок (5, 5) и (10, 0). При сравнении парциальных электронных плотностей структур (5, 5) и (10, 0) отмечается небольшой рост  $P_{\perp}$ -составляющей связи в структуре трубки (10, 0). Это можно объяснить большим диаметром и, как следствие, уменьшением кривизны поверхности, вследствие чего происходит большее перекрывание  $P_{\perp}$ -орбиталей с возрастанием доли  $P_{\perp}$ -системы орбиталей на верхней занятой молекулярной орбитали (потолок валентной зоны). Однако это не объясняет малой доли  $P_{\perp}$ -связывания на потолке валентной зоны, хотя диаметр данных нанотрубок сопоставим с диаметром фуллерена  $C_{60}$  ( $d(n, n) < d(2n, 0)$ ,  $d(5, 5) = 6.78 \text{ \AA}$ ,  $d(10, 0) = 7.83 \text{ \AA}$ ,  $d(C_{60}) = 7.09 \text{ \AA}$ ).

#### 4. Обсуждение результатов

Как указывалось, нанотрубки должны обладать достаточно большой по сравнению с фуллеренами  $P_{\perp}$ -плотностью на потолке валентной зоны. Углеродные нанотрубки по своей структуре занимают промежуточное положение между плоским бензолом (а также графитом) и идеально сферическим (симметрия  $I_h$ ) фуллереном  $C_{60}$ . При этом ввиду большого разброса по диаметру в нанотрубках, так же как и в фуллеренах, происходит смешивание  $P_z$ , ( $P_{\perp}$ )- и  $P_x$ ,  $P_y$  ( $P_{\parallel}$ )-орбиталей в валентной области, но  $P_z$  ( $P_{\perp}$ ) в нанотрубках представлена в меньших пропорциях на краю валентной области.

Для того чтобы ответить на вопрос о том, почему электронная структура нанотрубок обладает такими интересными свойствами, необходимо перейти от рассмотрения геометрической структуры нанотрубки в целом (радиус, длина трубки) к детальному анализу атомной структуры шестиугольников, образующих углеродный каркас трубки.

Валентные углы в шестиугольниках для всех структур остаются неизменными по всей трубке и составляют  $\sim 120^\circ$  (классический угол для  $sp^2$ -гибридизации), как и в бензоле, графите и шестиугольниках фуллерена. Разброс межъядерных расстояний для нанотрубок также мало отличается от характерного для молекул фуллеренов и, следовательно, как и величина валентного угла, не влияет на параметры перераспределения  $P_{\parallel}$ - и  $P_{\perp}$ -связей.

При рассмотрении торсионных (дигральных или двухгранных) углов (рис. 3), описывающих величину деформации многоугольников (отклонения от плоскости), можно проследить интересную закономерность. Во

всех нанотрубках наблюдаются большие деформации в структуре всех шестиугольников.

В структуре трубки (10, 0) торсионный угол в шестиугольнике принимает значение  $\sim 18^\circ$  (угол между плоскостями, образованными атомами 1–2–3–4 и 4–5–6–1 углерода; рис. 3, а). Плоскость шестиугольника разламывается на две, при этом линия сгиба лежит параллельно оси трубки. В структуре трубки (5, 5) торсионный угол в шестиугольнике составляет  $\sim 24^\circ$ , плоскость шестиугольника разламывается на две плоскости и линия сгиба шестиугольника проходит под прямым углом к оси трубки (рис. 3, б).

Для структуры (5, 5) значение торсионного угла в среднем на  $6^\circ$  больше, чем для структуры (10, 0). При этом плоскость шестиугольника в данной структуре четко разбивается на две. Для шестиугольников структуры (10, 0) деформация также приводит к появлению двух плоскостей, но эти плоскости не четко выделены. Из рис. 2 видно, что плотность  $P_{\perp}$  системы на потолке валентной зоны больше для структуры (10, 0), когда деформация шестиугольников данной структуры меньше, и наоборот.

Таким образом, чем меньше деформированы шестиугольники в структуре углеродной нанотрубки, тем больше перекрывание орбиталей  $P_{\perp}$ , что в свою очередь приводит к возрастанию  $P_{\perp}$  системы на потолке валентной зоны. Как следствие, большие деформации углеродных шестиугольников меняют характер и энергию перекрывания орбиталей  $P_{\perp}$ , что ведет к увеличению доли  $\sigma$ -связей.

Из-за особенностей геометрии в подавляющем большинстве углеродных наноструктур шестиугольники, формирующие поверхность, искажены. Данные пространственные искажения приводят к заметным отличиям в электронной структуре.

В случае плоской молекулы (бензол, графит) перекрывание  $P_z$ -орбиталей ведет к образованию классической  $\pi$ -связи. Молекула фуллерена имеет сферическую форму, вследствие чего возникает неэквивалентность в перекрывании  $P_z$  над и под плоскостью молекулы. Это вызывает появление смешанных состояний, образованных классическими  $\sigma$ - и  $\pi$ -связями. Искажение шестиугольников нанотрубок приводит к тому, что энергетика перекрываний  $P_z$ -орбиталей смещается вглубь по энергии, и поэтому вклад  $P_z$ -орбиталей в потолок валентной зоны нанотрубок мал. На основе данного анализа электронной структуры можно рассмотреть некоторые химические свойства углеродных нанокластеров.

Молекулы фуллеренов обладают сродством к электрону, в химических реакциях они проявляют себя как слабые окислители. Данное свойство обнаруживается, например, при гидрогенизации фуллерена  $C_{60}$ ; продуктом реакции является  $C_{60}H_{36}$  [10]. При комнатной температуре окисление  $C_{60}$  происходит только при облучении фотонами, что связывается с образованием отрицательных ионов  $O_2^-$ , обладающих повышенной реакционной способностью [10]. Состав продуктов фто-

рирования фуллеренов в большой степени зависит от условий реакции. В результате реакции  $C_{60}$  с NaF при  $T = 500\text{--}550\text{ K}$  образуется преимущественно  $C_{60}F_{46}$  с примесью 10–15%  $C_{60}F_{48}$ . В результате хлорирования  $C_{60}$ , как правило, образуются соединения, содержащие либо 12, либо 24 атома хлора. Также можно отметить наличие продуктов присоединения радикалов водорода, фосфора, галогенов, металлов и их окислов, бензольных колец и их производных,  $NO_2$ , алкильных радикалов и т.д. [10].

Как правило, химической обработке в мягких условиях в зависимости от вида углеродных структур и реагента подвергается около 5–8% атомов углерода в нанотрубках. Причем эти атомы обычно принадлежат дефектам наноструктуры. При этом концевые атомы оказываются более реакционноспособными, чем атомы, принадлежащие поверхности нанотрубки. При достаточно жестких условиях (сильные кислоты, высокая температура обработки, плазменная активация и т.д.) химической обработке подвергается свыше 50% атомов углерода. При этом нанотрубки меняют свои свойства, в частности становятся менее устойчивыми [11–16].

Вследствие формально одинаковой гибридизации  $sp^2$ , одного вида связи углерод–углерод и преобладания во всех структурах шестиугольников фуллерены и нанотрубки по своим химическим свойствам должны напоминать графит. Нанотрубки (по сравнению с фуллеренами) действительно по своим химическим свойствам более близки к графиту, так как они достаточно инертны в реакциях.

Объяснить химические свойства фуллеренов можно неравномерностью перекрывания  $P_{\perp}$ -орбиталей над и под плоскостью молекулы из-за ее сферичности; плотность перекрывания над плоскостью фуллерена меньше, и поэтому данные орбитали становятся более доступными для атаки электрофильными агентами. Благодаря этому фуллерен легче вступает в химическую реакцию в отличие от графита, у которого плотность перекрывания  $P_{\perp}$ -орбиталей над и под плоскостью одинаковая. В бензоле ситуация с  $P_{\perp}$ -орбиталями такая же, как и в случае графита, поэтому для него характерны реакции замещения водорода, а не электрофильного присоединения к  $\pi$ -облаку.

Все отмеченное выше для молекул фуллеренов позволяет сделать вывод, что нанотрубки так же просто должны вступать в реакции присоединения. Поскольку геометрия нанотрубок очень близка к геометрии фуллеренов, перекрывание  $P_{\perp}$ -орбиталей над и под плоскостью трубки в них должно быть похожим на перекрывание в фуллерене. Однако этого не происходит вследствие того, что все шестиугольники в нанотрубках сильно деформированы; из-за этого  $\pi$ -состояния на потолке валентной зоны присутствуют в малых количествах, так как сдвинуты ниже по энергии. Таким образом, у нанотрубок реакционная способность значительно меньше, чем у фуллеренов.

## 5. Выводы

При изучении электронной структуры углеродных нанотрубок в рамках  $\sigma$ – $\pi$ -модели показано, что углеродные нанотрубки — это объекты с малой долей  $\pi$ -состояний на потолке валентной зоны. Вследствие кривизны поверхности в углеродных наноструктурах происходит смешивание атомных орбиталей, направленных тангенциально и по нормали к поверхности. Соотношение вкладов этих волновых функций определяет природу химической связи в данных структурах. Из-за особенностей геометрии во всех углеродных нанотрубках все шестиугольники, формирующие стенку трубки, деформированы. Данные пространственные деформации шестиугольников приводят к заметным различиям в электронной структуре. Величина деформации влияет на характер и энергию перекрывания  $P_z$ -орбиталей, что приводит к возрастанию доли  $\sigma$ -связей и соответственно уменьшению доли  $\pi$ -связей в верхних занятых орбиталях. Таким образом, чем меньше деформированы шестиугольники в структуре углеродной нанотрубки, тем больше перекрывание  $P_{\perp}$ -орбиталей.

## Список литературы

- [1] М.Ю. Корнилов. Докл. АН УССР. Сер. Б **12**, 1097 (1977).
- [2] М.Ю. Корнилов. Химия и жизнь **8**, 22 (1985).
- [3] L.A. Chernozatonskii. Phys. Lett. A **160**, 4, 392 (1991).
- [4] S. Ijima. Nature **354**, 56 (1991).
- [5] J.J. Stewart. Method. J. Comp. Chem. **10**, 2, 209 (1989).
- [6] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. J. Comp. Chem. **14**, 1347 (1993).
- [7] С.А. Варганов, П.В. Аврамов, С.Г. Овчинников. ФТТ **42**, 11, 2103 (2000).
- [8] L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, D.A. Romanov, D. Tomanek. Phys. Low-Dim. Struct. **3/4**, 107 (1998).
- [9] А.А. Кузубов, П.В. Аврамов, С.Г. Овчинников, С.А. Варганов, Ф.Н. Томилин. ФТТ **43**, 9, 1721 (2001).
- [10] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. УФН **165**, 977 (1995).
- [11] A. Hirsch. Angew. Chem. Int. Ed. **41**, 11, 1853 (2002).
- [12] A. Kuznetsova, I. Popova, J.T. Yates, jr., M.J. Bronikowski, C.B. Huffman, Jie Liu, R.E. Smalley, H.H. Hwu, J.G. Chen. J. Am. Chem. Soc. **43**, 10699 (2001).
- [13] T.W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C.M. Lieber. J. Phys. Chem. B **104**, 2794 (2000).
- [14] J. Liu, A.G. Rinzler, H. Dai, J.H. Hafner, R.K. Bradley, P.J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C.B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T.R. Lee, D.T. Colbert, R.E. Smalley. Science **280**, 1253 (1998).
- [15] J. Chen, M.A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C. Haddon. Science **282**, 95 (1998).
- [16] M. Monthieux, B.W. Smith, B. Bouteaux, A. Claye, J.E. Fischer, D.E. Luzzi. Carbon **39**, 1251 (2001).