

04;05.3

О механизме образования фуллеренов и углеродных нанотрубок

© М.В. Красинькова, А.П. Паугурт

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: marina.shuv@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 14 июля 2004 г.

Предлагается механизм образования фуллеренов и углеродных нанотрубок, основанный на наличии в этих материалах, а также в слоях графена, сильно коррелированного состояния π -электронов, понижающего энергию системы и стабилизирующего эти углеродные модификации. Следствием такого состояния является равенство плотностей π -электронов по обе стороны углеродного остова. Предполагается, что фрагменты графенового слоя, рассматриваемые как исходный материал, поляризуются под воздействием положительно заряженных ионов инертных газов или переходных металлов. При поляризации происходят перераспределение π -электронов между сторонами плоского графенового слоя, нарушение равенства их плотностей и искривление слоя, приводящее к восстановлению равенства. Поскольку в условиях сильно коррелированного состояния π -электронов поляризация сопровождается не только изменением состояния гибридизации поляризуемых углеродных атомов, но и образованием локализованных синглетных пар π -электронов (локализованных π -связей), эти изменения обеспечивают сохранение и дополнительную стабилизацию искривленной формы по окончании действия поляризующей силы.

Поиску механизма образования фуллеренов и углеродных нанотрубок посвящено довольно много работ [1–3]. Это связано прежде всего с широкой перспективой применения этих материалов в различных областях техники, в нанoeлектронике, биологии и медицине. Наиболее распространенным сегодня способом получения является электродуговой разряд между графитовыми электродами в атмосфере инертного газа. Однако выход полезного продукта невелик, и усилия исследователей направлены на поиск путей его повышения, что сделать трудно без знания механизма образования рассматриваемых углеродных модификаций. Поэтому вопрос о механизме образования продолжает оставаться актуальным.

Оказалось, что некоторые предположения о механизме образования фуллеренов и углеродных нанотрубок можно сделать, если рассматривать поведение π -электронов в этих материалах не в рамках метода молекулярных орбиталей (традиционный подход в настоящее время), а с учетом сильного кулоновского отталкивания между π -электронами и участия их в резонансном π -связывании; другими словами, рассматривать поведение π -электронов в этих материалах в какой-то мере подобно тому, как это было сделано в [4–6] для бензола и некоторых других ароматических соединений.

При таком рассмотрении сильное кулоновское отталкивание между π -электронами, оцениваемое для бензола в 10 eV [4,5], должно приводить к локализации π -электронов на атомных орбиталях на максимально удаленном друг от друга расстоянии. Боковое перекрытие атомных $2p_z$ -орбиталей атомов углерода, как и в случае бензола [6], должно приводить к спиновому упорядочению, при котором спины π -электронов на соседних атомах противоположно направлены. В этих условиях все электроны со спином одного направления должны находиться по одну сторону от углеродного остова, а с противоположным — по другую. Таким образом, учет кулоновского отталкивания между электронами и их участия в π -связывании приводит к представлению о сильно коррелированном состоянии π -электронов в рассматриваемых материалах, означаящем в данном случае как пространственное, так и спиновое упорядочение электронов между собой. Отметим, однако, что в новых углеродных модификациях и графене коррелированное состояние π -электронов несколько отличается от их состояния в бензоле, поскольку в этих материалах каждый π -электрон коррелирован с тремя соседними π -электронами, а не с двумя, как в бензоле. Это означает, что коллективные движения, возможные в бензоле [5], в этих материалах запрещаются спиновым упорядочением.

Следствием сильного кулоновского отталкивания является равенство плотностей π -электронов по обе стороны углеродного остова, что и стабилизирует форму: плоскую у графена и искривленную у фуллеренов и нанотрубок. Из этих представлений следует, что в основе образования новых углеродных модификаций может лежать механизм искривления фрагментов графенового слоя при внешнем воздействии, приводящем к перераспределению π -электронов между сторонами слоя. Искривление слоя при этом будет способство-

вать выравниванию плотностей и достижению нового устойчивого состояния уже изогнутого фрагмента. Отметим, что речь идет об изменении плоскостности небольших фрагментов графенового слоя, содержащих всего лишь несколько гексагонов, т.е. рассматривается начальная стадия появления зародышей фуллеренов или нанотрубок.

Одним из возможных внешних воздействий на фрагменты графенового слоя, приводящим к перераспределению π -электронов между сторонами углеродного остова, может быть поляризация слоя со стороны положительно заряженных ионов, обладающих высокой поляризующей способностью. Такими ионами могут быть положительно заряженные ионы гелия и двукратно заряженные ионы переходных металлов. Последние, как создающие более сильное поляризующее поле, необходимы для получения нанотрубок, образующихся из фрагментов графена, содержащих большее количество гексагонов.

При поляризации слоя графена происходит деформация (удлинение) $2p_z$ -орбитали поляризуемого углеродного атома в направлении действия поляризующей силы, что сопровождается гибридизацией этой орбитали с другими, соответствующими более высокому энергетическому уровню. Ближайшим энергетическим уровнем у атома углерода, на который может перейти π -электрон под действием поляризующей силы, является гибридный уровень $2p_z \cdot 3s$, лежащий по энергии выше $2p_z$ -уровня, но ниже $3s$.

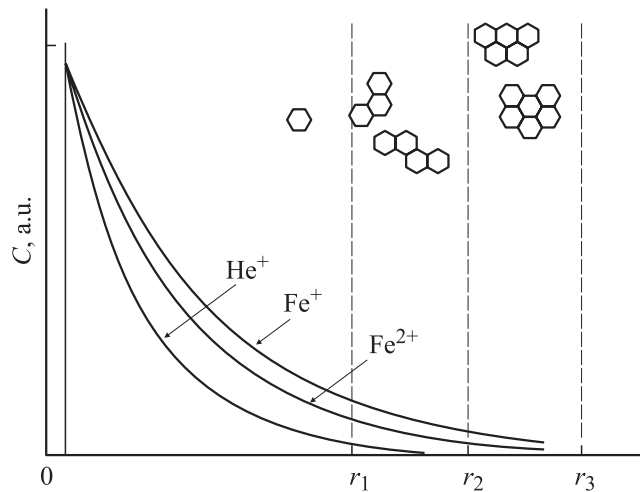
Вследствие сильно коррелированного состояния (спинового упорядочения в первую очередь) переход одного π -электрона на гибридный $2p_z \cdot 3s$ уровень должен сопровождаться возбуждением на такой же уровень одного из трех соседних π -электронов, имеющего противоположное направление спина и находящегося по другую сторону от углеродного остова, с образованием этими двумя электронами синглетной пары (локализованной π -связи между двумя соседними углеродными атомами). „Выход“ одновременно двух π -электронов из общего коррелированного состояния с образованием синглетной пары в одном акте поляризации обеспечивает сохранение коррелированного состояния среди остальных π -электронов, с одной стороны, и необратимость процесса перераспределения π -электронов после окончания действия поляризующей силы — с другой. Действительно, возврат

к прежнему распределению уже требует затраты энергии на разрыв образовавшейся π -связи.¹

Теперь рассмотрим те экспериментальные факты, которые могли бы служить подтверждением предлагаемого механизма образования новых углеродных модификаций. Во-первых, в ряде работ высказывалось предположение, а в некоторых было показано, что исходным материалом для образования фуллеренов и нанотрубок являются фрагменты графенового слоя [7,8]. На фрагментах, как в исходном материале, строится и предполагаемый механизм. Во-вторых, наиболее эффективным методом получения рассматриваемых углеродных модификаций считается электродуговой разряд [3], в котором имеет место взаимодействие фрагментов графенового слоя с положительно заряженными ионами инертных газов, таких как гелий и аргон. В-третьих, для увеличения выхода нанотрубок в материал катода добавляются переходные металлы (Fe, Co, Ni и т.д.) [9,10]. В плазме дуги атомы этих металлов переходят в положительно заряженные ионы с разной степенью ионизации. Эти ионы могут выполнять ту же функцию, что и ионы инертных газов, т.е. поляризовать фрагменты графенового слоя.

Из данного рассмотрения следует, что в методе электродугового разряда как будто имеются все условия для обеспечения синтеза новых углеродных модификаций в соответствии с предлагаемым механизмом. Однако предлагаемый механизм требует эффективного взаимодействия фрагментов графенового слоя с положительно заряженными ионами, а эффективность этого взаимодействия в конструкциях широко используемых установок электродугового разряда нельзя считать высокой. Как видно из рисунка, области существования фрагментов графенового слоя и положительно заряженных ионов, различающиеся по температуре, оказываются разнесенными пространственно. Для

¹ Чтобы иметь представление об энергетическом масштабе взаимодействий, изменения энергии в системе можно оценить по изменению кратности связей, сопровождающему поляризацию. Например, при поляризации фрагмента графена, состоящего из двух гексагонов, которая приводит к зарождению фуллерена, угол между связями C—C должен уменьшиться от 120 до 108°, т.е. до угла, равного углу пентагона. Такой изгиб будет сопровождаться изменением кратности четырех связей C—C от 1.33 (значения в графене) до 1.0, на что по приблизительным оценкам затрачивается 2.1 eV. Затраты на гибридизацию орбиталей двух атомов C составляют примерно 3—3.5 eV. Часть этих затрат компенсируется повышением кратности связи, по которой идет изгиб, с 1.33 до 2, что соответствует изменению в энергии этой связи, равному ~ 1.00 eV. Таким образом, затраты энергии на поляризацию меньше энергии поляризации графена, равной 7.5 eV.



Схематическое представление областей существования фрагментов графеновой фазы и положительно заряженных ионов. Изменение с расстоянием от оси разряда относительного количества ионов He^+ , Fe^{2+} , Fe^+ дается в соответствии со значением потенциалов ионизации исходных атомов [12]. (r_1-r_2) — область возможного образования фуллеренов, (r_2-r_3) — нанотрубок. Отметим, что в первой области мало, а во второй почти нет положительно заряженных ионов.

обеспечения эффективного взаимодействия необходимо их лучшее совмещение.

Подтверждением важности совмещения указанных областей можно считать эффективное образование фуллеренов и углеродных нанотрубок на стенках катодного электрода [11]. В этом случае совмещение достигается тем, что при распылении катода бомбардировкой его ионами инертных газов наряду с атомарным углеродом (или ионами углерода) вылетают углеродные кластеры, среди которых находятся и фрагменты графеновых слоев, которые оказываются в области максимальной концентрации положительно заряженных ионов.

Таким образом, в рамках модели сильно коррелированного состояния π -электронов может быть предложен новый механизм зарождения фуллеренов и углеродных нанотрубок, в основе которого лежит чисто электронный процесс перераспределения π -электронов между сторонами фрагмента графенового слоя, приводящий к его искривлению.

Список литературы

- [1] *Carbon Nanotubes. Synthesis, Structure, Properties, and Applications* / Eds Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris Ph., Springer // *Jopics in Appl. Phys.* 2001. V. 80.
- [2] *Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R.* // *Nature.* 1990. V. 347. P. 354–358.
- [3] *Dyuzhev G.A.* // *Plasma Devices and Operations.* 2002. V. 10. P. 63–98.
- [4] *Иогансен Л.В., Малов В.В.* // *ЖФХ.* 1978. Т. 52. В. 10. С. 2658–2661.
- [5] *Иогансен Л.В.* // *ДАН.* 1969. Т. 189. В. 2. С. 281–283.
- [6] *Иогансен Л.В.* // *ЖФХ.* 1985. Т. 59. В. 8. С. 1952–1956.
- [7] *Pang L.S.K., Prochazka L., Quezada R.A.* et al. // *Energy and Fuels.* 1995. V. 9. P. 38–43.
- [8] *Burden A.P., Hutchison J.L.* // *Carbon.* 1998. V. 36. P. 1167–1173.
- [9] *Bethune D.S., Kiang C.H., DeVries M.* et al. // *Nature.* 1993. V. 363. P. 605–607.
- [10] *Journet C., Maser W.K., Bernier P.* et al. // *Nature.* 1997. V. 388. P. 757–758.
- [11] *Ebbesen T.W.* // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1994. V. 24. P. 235–264.
- [12] *Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону.* М.: Наука, 1974. 351 с.