

УДК 546.26

СТРУКТУРА 3D-ГРАФИТА

© 2011 г. Е. А. Беленков, В. А. Али-Паша

Челябинский государственный университет

E-mail: belenkov@csu.ru

Поступила в редакцию 08.04.2010 г.

С помощью методов молекулярной механики рассчитаны структуры кластеров ряда новых углеродных 3D-графитовых фаз. Установлено, что политипы 3D-графита $\alpha_{1,1}$, $\alpha_{1,3}$, $\alpha_{1,5}$, $\alpha_{2,1}$, $\alpha_{2,3}$, $\alpha_{3,1}$ и $\beta_{1,2}$, $\beta_{1,4}$, $\beta_{1,6}$, $\beta_{2,1}$, $\beta_{3,2}$ состоят из sp^2 -гибридизированных атомов, имеют гексагональные элементарные ячейки и различаются структурой слоев и порядком их чередования. Возможный способ экспериментального синтеза новых углеродных фаз – полимеризация и карбонизация углеводородных молекул.

ВВЕДЕНИЕ

Структура углеродных материалов, состоящих из sp^2 -гибридизированных атомов, – слоевая графитоподобная, такие материалы характеризуются сильной анизотропией свойств – высокими прочностными свойствами вдоль плоскости слоев и на порядок более низкими характеристиками в направлении, перпендикулярном слоям [1–4]. В результате этого их используют лишь как наполнители в составе композитов [4–6]. Высокими прочностными свойствами во всех кристаллографических направлениях обладает алмаз (состоит из атомов в состоянии sp^3 -гибридизации), однако использование конструкционных материалов на его основе не получило широкого распространения из-за высокой стоимости синтеза. Поэтому поиск новых углеродных структур с высокими прочностными свойствами во всех кристаллографических направлениях является задачей, представляющей как практический, так и научный интерес. Очевидно, что высокие прочностные характеристики могут быть обеспечены, если структура материала будет трехмерно связанной (3D-структура) прочными ковалентными связями.

В настоящее время достигнуты определенные успехи в поиске таких фаз. К углеродным материалам с прочносвязанной 3D-структурой, которые синтезированы в настоящее время, относятся стеклоглерод и углеситалл [7, 8]. Кроме того, возможен синтез высокопрочных объемно связанных структур на основе фуллеренов и нанотрубок. В России в 1995 г. были экспериментально синтезированы 3D-полимеры C_{60} при нагревании конденсата C_{60} под давлением [9]. Для частично полимеризованной структуры соотношение атомов $sp^2 : sp^3$ составляет 24 : 36, в полностью полимеризованной стадии доля sp^3 -гибридизированных атомов углерода достигает 80% [9, 10]. Также

возможно формирование жестких трехмерных структур из жгутов углеродных нанотрубок [11, 12]. Кроме того, на основании выполненных модельных расчетов предполагается возможность устойчивого существования еще ряда гипотетических структур из карбиновых наноклеец, глиттера, хонекomba, клесрита [13–18].

Одним из основных направлений, в котором в настоящее время ведется поиск новых углеродных структур, является изучение возможности синтеза материалов, состоящих из атомов углерода в различных гибридных состояниях. Такой подход предполагает априорное допущение, что из sp -гибридизированных атомов можно получить только цепочечные структуры, из sp^2 – слоевые, и только из sp^3 – трехмерные прочносвязанные. В связи с этим предположением пытаются получать материалы из смесей атомов в различных состояниях гибридации $sp-sp^3$, sp^2-sp^3 или $sp-sp^2-sp^3$. Однако, как продемонстрировано в [13, 14], даже из углеродных атомов в состоянии, близком к sp -гибридизованному, возможно получить трехмерные жестко связанные структуры.

Теоретический анализ возможной структуры фаз, состоящих только из углеродных атомов в состоянии sp^2 -гибридации, показал возможность устойчивого существования ряда слоевых структурных разновидностей графитоподобных материалов [19–21]. На рис. 1а, 1б приведены примеры таких слоев из sp^2 -гибридизированных атомов углерода, предложенных в [19, 20].

Из этих двухмерных слоев возможно формирование кристаллов с трехмерно-упорядоченной слоевой структурой [19–21]. Но наибольший интерес представляют работы, посвященные анализу возможной структуры 3D-фаз из sp^2 -углеродных атомов. Первая трехмерная жестко связанная углеродная структура была предложена еще в 1946 г. в работе Райли с соавторами [22, 23]. Трех-

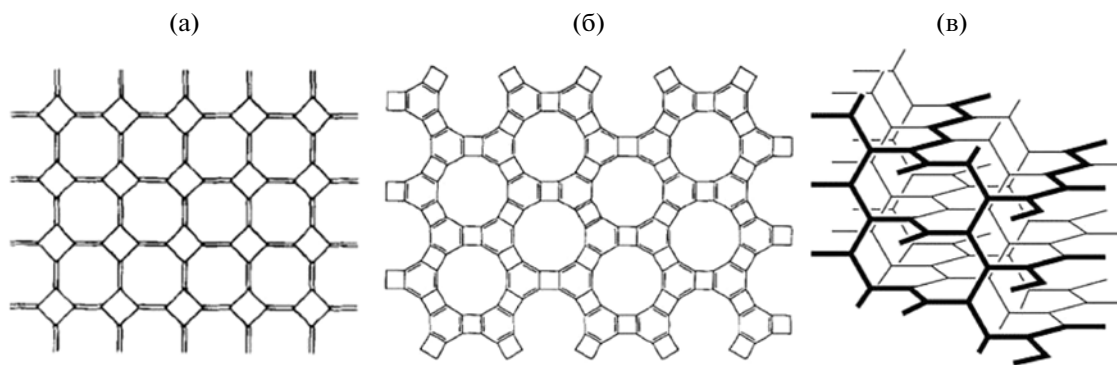


Рис. 1. 2D-углеродные слои из sp^2 -гибридизированных атомов (а) (б) [19, 20], 3D-углеродная структура из sp^2 -гибридизированных атомов (“металлический углерод”) (в) [25].

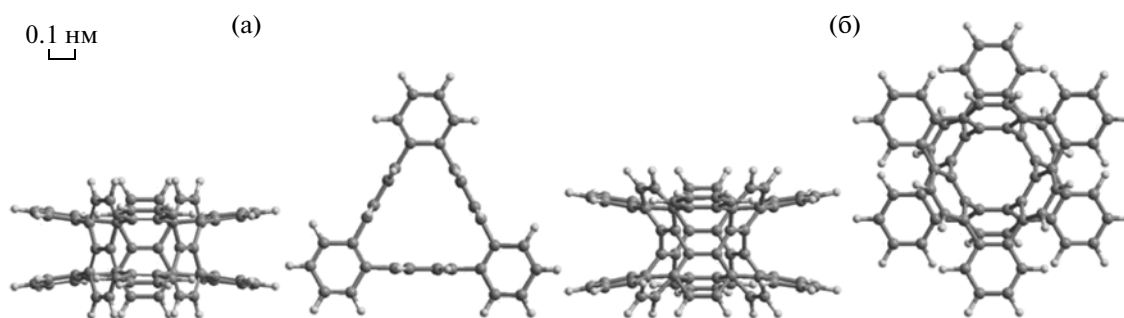


Рис. 2. Относительное расположение слоев в $\alpha_{1,1}$ (а) и $\beta_{1,2}$ -фазах (б) 3D-графита.

мерные углеродные сети, состоящие только из sp^2 -углеродных атомов, были также предметом исследований Хоффманна с соавторами [24, 25]. На рис. 1в изображена предложенная ими трехмерная структура, состоящая из гофрированных слоев регулярно сшитых ортогональными полиеновыми цепочками. Предполагается, что такая структура должна обладать металлическими свойствами [24, 25]. Данная работа продолжает исследования новых гипотетических 3D-углеродных фаз, состоящих только из sp^2 -гибридизированных атомов.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ И СТРУКТУРНЫЕ МОДЕЛИ

Исследование фаз было выполнено модельными методами: геометрическая оптимизация выполнялась методом ММ+ [26], расчет энергетических характеристик сделан полуэмпирическим квантово-механическим методом РМЗ [27].

Расчет средней энергии углерод-углеродной связи выполнен путем нахождения полной энергии всех связей в кластерах как углерод-углеродных, так и углеводородных связей. Из полной энергии вычиталась энергия углеводородных связей, расчет значений энергий этих связей был вы-

полнен для молекул метана. Затем полученное значение суммарной энергии всех углерод-углеродных связей в кластере делили на количество таких связей, получая в результате среднюю энергию одной углерод-углеродной связи.

Новые гипотетические трехмерно жестко связанные структуры, состоящие только из sp^2 -гибридизированных атомов, по-видимому, могут быть получены по следующему механизму: возьмем графеновый лист и развернем в нем часть шестиугольников (гексагонов) перпендикулярно плоскости слоя, тогда при сшивке таких графитоподобных слоев получим новый класс трехмерно жестко связанных структур, где атомы будут находиться только в состоянии, близком к sp^2 -гибридизированному.

3D-графиты могут различаться структурой слоев и порядком их чередования. Если расположение атомов в соседних слоях таково, что каждый атом одного слоя расположен над атомом другого, то могут формироваться $\alpha_{n,m}$ -фазы (рис. 2а).

Другое возможное расположение соседних слоев таково, что один слой развернут относительно другого на 30° — такие фазы были обозначены как $\beta_{n,m}$ -фазы (рис. 2 б). Первый индекс n в обозначении фаз равен числу гексагонов, ориен-

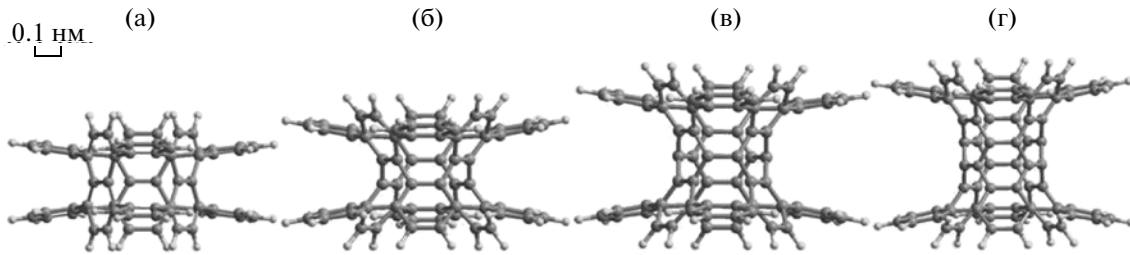


Рис. 3. Схема обозначения структур $\alpha_{1,m}$ и $\beta_{1,m}$ 3D-графитов, отличающихся по расстоянию между слоями: а – $\alpha_{1,1}$ ($m = 1$), б – $\beta_{1,2}$ ($m = 2$), в – $\alpha_{1,3}$ ($m = 3$), г – $\beta_{1,4}$ ($m = 4$).

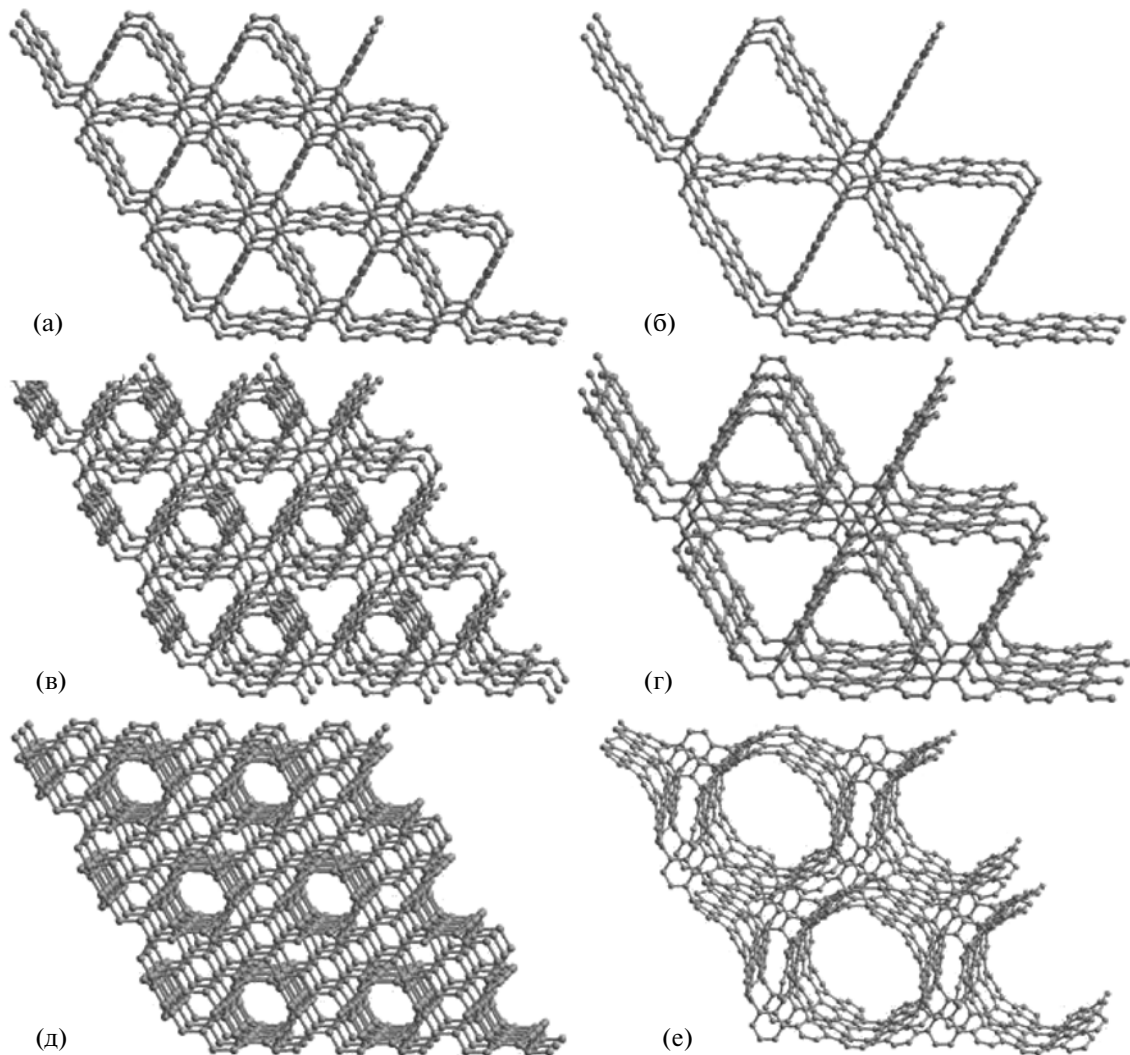


Рис. 4. Изображения фрагментов кристаллических решеток 3D-графитовых фаз: $\alpha_{1,1}$ (а); $\alpha_{2,1}$ (б); $\alpha_{1,3}$ (в); $\alpha_{2,3}$ (г); $\beta_{1,2}$ (д); $\beta_{3,2}$ (е).

тированных перпендикулярно к плоскости графитоподобных слоев при соединении гексагонов, лежащих в плоскости этих слоев ($n = 1, 2, \dots$) (рис. 2). Второй индекс m характеризует расстояние между соседними графитоподобными слоя-

ми, так что его значение равно количеству атомных рядов между графитоподобными слоями ($m = 1, 2, \dots$) (рис. 3).

В процессе моделирования выполнялся расчет геометрически оптимизированной структуры и

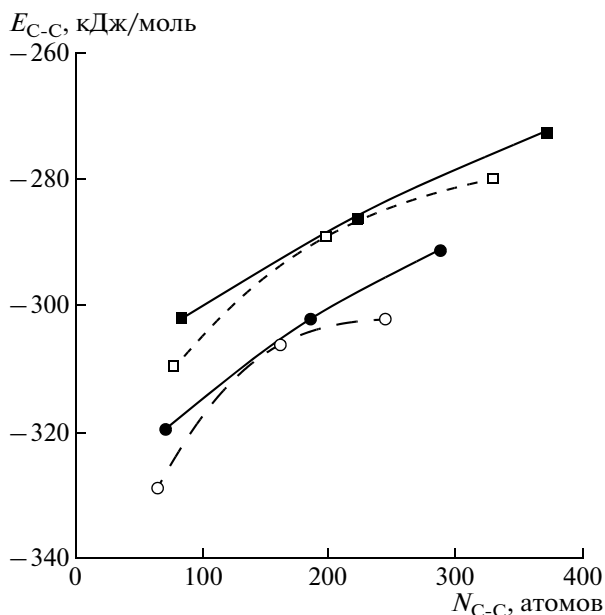


Рис. 5. График зависимости средней энергии углерод-углеродной связи от количества атомов углерода в кластере для фаз: \circ — $\alpha_{1,1}$, \square — $\alpha_{1,3}$, \bullet — $\beta_{1,2}$, \blacksquare — $\beta_{1,4}$.

свойств кластеров $\alpha_{1,1}$, $\alpha_{1,3}$, $\alpha_{1,5}$, $\alpha_{2,1}$, $\alpha_{2,3}$, $\alpha_{3,1}$ и $\beta_{1,2}$, $\beta_{1,4}$, $\beta_{1,6}$, $\beta_{2,1}$, $\beta_{3,1}$, $\beta_{3,2}$ -фаз. Количество атомов в кластерах варьировалось от 102 до 708 атомов. Оборванные углерод-углеродные связи на поверхности кластеров были компенсированы добавлением атомов водорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате расчетов 11 различных фаз 3D-графитов найдена их геометрически оптимизиро-

ванная структура. Изображения фрагментов нескольких кристаллических решеток приведены на рис. 4. Структура рассчитанных фаз является трехмерной жестко связанной, однако четко наблюдается слоевой мотив. Все атомы находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, т.е. имеют связи с тремя соседними атомами. Все решетки имеют общую особенность — графитоподобные слои сшиты между собой трубчатыми структурами, для α -фаз трубчатые структуры имеют в сечении форму треугольника, а β -фазы — форму круга. Атомы графитоподобных слоев в α -фазах располагаются друг под другом, а в β -фазах соседние графитоподобные слои развернуты на 30° друг относительно друга. Размер сечения трубчатых структур, соединяющих графитоподобные слои, варьируется при изменении индекса n , а длина при изменении индекса m .

Для рассчитанных фаз были найдены параметры элементарных ячеек, принадлежащих к гексагональной сингонии. Численные значения длин векторов элементарных трансляций приведены в табл. 1. Количество атомов в элементарных ячейках 3D-графитовых фаз варьируется от 18 (для политипа $\alpha_{1,1}$) до 120 (политип $\beta_{3,2}$). Минимальная длина вектора элементарной трансляции в плоскости xy составляет 8.28 \AA для фазы $\alpha_{1,3}$, а максимальная — 17.31 \AA для фазы $\alpha_{3,1}$. Вектор элементарной трансляции в направлении кристаллографической оси z зависит от количества атомных слоев между графитоподобными, т.е. определяет длину трубчатого элемента, соединяющего графитоподобные слои. Вектор z варьируется от 2.55 \AA в $\alpha_{3,1}$ -фазе до 16.76 \AA в $\beta_{1,6}$ -фазе. Оценка плотностей 3D-графитовых политипов показала, что величина этого параметра может изменяться в широком диапазоне от 1259 кг/м^3 (для политипа

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек и плотность 3D-графитовых фаз, алмаза и графита

Фаза	Сингония	N , атомов	a , \AA	c , \AA	V , \AA^3	ρ , кг/м^3
3D-графит $\alpha_{1,1}$	гексагональная	18	8.56	2.57	163.1	2209
3D-графит $\beta_{1,2}$	гексагональная	48	8.27	7.01	415.6	2298
3D-графит $\alpha_{1,3}$	гексагональная	30	8.28	4.86	283.9	2102
3D-графит $\beta_{1,4}$	гексагональная	72	8.28	11.79	711.1	2147
3D-графит $\alpha_{1,5}$	гексагональная	42	8.35	7.16	433.9	1927
3D-графит $\beta_{1,6}$	гексагональная	96	8.35	16.76	1012.1	1887
3D-графит $\alpha_{2,1}$	гексагональная	30	12.92	2.77	401.2	1487
3D-графит $\beta_{2,1}$	гексагональная	58	12.09	4.82	610.7	1889
3D-графит $\alpha_{2,3}$	гексагональная	54	12.57	4.84	664.0	1618
3D-графит $\alpha_{3,1}$	гексагональная	42	17.31	2.55	663.8	1259
3D-графит $\beta_{3,2}$	гексагональная	120	16.55	7.31	1667.7	1431
Графит	гексагональная	4	2.46	6.71	35.2	2269
Алмаз	ГЦК	8	3.57		45.5	3507

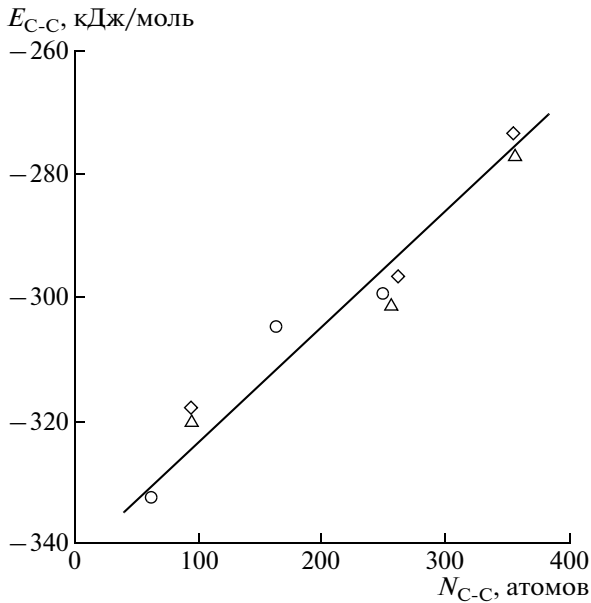


Рис. 6. График зависимости средней энергии углерод-углеродной связи от количества атомов углерода в кластере для фаз: \circ – $\alpha_{1,1}$, Δ – $\alpha_{2,1}$, \diamond – $\alpha_{3,1}$.

$\alpha_{3,1}$) до 2298 кг/м³ (политип $\beta_{1,2}$), принимая значения как большие, так меньшие по сравнению с 2269 кг/м³ – плотностью обычного графита (табл. 1).

Для сравнения фаз между собой выполнен расчет энергетических характеристик кластеров различных размеров и форм (дискообразные и игольчатые). В табл. 2 приведены молекулярные формулы рассчитываемых кластеров, численные значения полной энергии связей в кластерах E и средней энергии одной углерод-углеродной связи $\langle E_{C-C} \rangle$. В различных кластерах E изменяется от –53244.04 кДж/моль в кластере, содержащем 102 атома, до –423416.45 кДж/моль в кластере, содержащем 708 атомов.

Из данных табл. 2 построены графики зависимости средней энергии углерод-углеродной связи от количества атомов углерода в кластере для различных рассчитанных фаз.

На рис. 5 приведен график зависимости средней энергии углерод-углеродной связи от количества атомов углерода в кластере для фаз $\alpha_{1,1}$, $\alpha_{1,3}$, $\beta_{1,2}$, $\beta_{1,4}$. Этот график демонстрирует явное увеличение $\langle E_{C-C} \rangle$ всех фаз при увеличении количества атомов в кластере. При увеличении длины трубчатого элемента, соединяющего графитоподобные слои, средняя энергия углерод-углеродной связи, а следовательно, и энергия сублимации фазы уменьшается, что говорит о меньшей термодинамической устойчивости таких фаз.

Анализируя аналогичные графики зависимости для фаз $\alpha_{1,1}$, $\alpha_{2,1}$, $\alpha_{3,1}$ (рис. 6) и фаз $\beta_{1,2}$, $\beta_{2,1}$,

Таблица 2. Энергетические характеристики кластеров различных фаз 3D-графита (N – полное число атомов в кластере, E – полная энергия связей кластера, $\langle E_{C-C} \rangle$ – средняя энергия одной углерод-углеродной связи)

Фаза 3D-графита	Молекулярная формула	N , атомов	E , (кДж/моль)	$\langle E_{C-C} \rangle$, (кДж/моль)
$\alpha_{1,1}$	$C_{66}H_{36}$	102	–53244.04	–328.5
$\alpha_{1,1}$	$C_{162}H_{72}$	234	–126688.63	–306.2
$\alpha_{1,1}$	$C_{246}H_{108}$	354	–190201.25	–301.2
$\alpha_{1,3}$	$C_{78}H_{36}$	114	–61284.60	–309.3
$\alpha_{1,3}$	$C_{198}H_{72}$	270	–150937.67	–289.6
$\alpha_{1,3}$	$C_{330}H_{108}$	438	–246873.91	–279.1
$\alpha_{1,5}$	$C_{90}H_{36}$	126	–69156.58	–298.6
$\alpha_{2,1}$	$C_{96}H_{48}$	144	–76509.25	–318.8
$\alpha_{2,1}$	$C_{252}H_{108}$	360	–196774.40	–303.7
$\alpha_{2,1}$	$C_{348}H_{120}$	468	–262559.90	–284.8
$\alpha_{2,3}$	$C_{120}H_{48}$	168	–93118.73	–298.4
$\alpha_{2,3}$	$C_{324}H_{108}$	432	–246493.75	–285.1
$\alpha_{2,3}$	$C_{516}H_{120}$	636	–378619.11	–265.4
$\alpha_{3,1}$	$C_{126}H_{60}$	186	–998080.86	–313.8
$\alpha_{3,1}$	$C_{324}H_{144}$	468	–266677.83	–322.8
$\alpha_{3,1}$	$C_{450}H_{132}$	582	–335636.30	–27.56
$\beta_{1,2}$	$C_{72}H_{36}$	108	–57531.46	–319.2
$\beta_{1,2}$	$C_{186}H_{78}$	264	–144986.31	–302.4
$\beta_{1,2}$	$C_{288}H_{108}$	396	–220446.88	–291.8
$\beta_{1,4}$	$C_{84}H_{36}$	120	–15592.62	–301.6
$\beta_{1,4}$	$C_{222}H_{78}$	300	–168160.52	–285.8
$\beta_{1,4}$	$C_{372}H_{108}$	480	–274705.83	–272.5
$\beta_{1,6}$	$C_{96}H_{36}$	132	–73172.39	–290.7
$\beta_{2,1}$	$C_{96}H_{48}$	144	–76026.88	–316.7
$\beta_{2,1}$	$C_{258}H_{114}$	372	–200535.27	–299.6
$\beta_{2,1}$	$C_{348}H_{120}$	468	–259604.48	–280.6
$\beta_{3,2}$	$C_{144}H_{60}$	204	–112245.30	–301.5
$\beta_{3,2}$	$C_{402}H_{150}$	552	–309146.22	–292.5
$\beta_{3,2}$	$C_{576}H_{132}$	708	–423416.45	–265.1

$\beta_{3,2}$ (рис. 7), видим, что также имеет место явное увеличение $\langle E_{C-C} \rangle$ всех фаз при увеличении количества атомов в кластере, но нет явной энергетической зависимости от размера сечения трубчатого элемента, соединяющего графитоподобные слои как для α -, так и для β -фаз.

Возможный способ получения 3D-графита – это синтез углеводородных молекул в результате их полимеризации и карбонизации. Причем для синтеза различных политипов, по-видимому, необходимо использовать различные исходные молекулы, имеющие структуру углеродного каркаса, как можно более близкую к структуре конечной

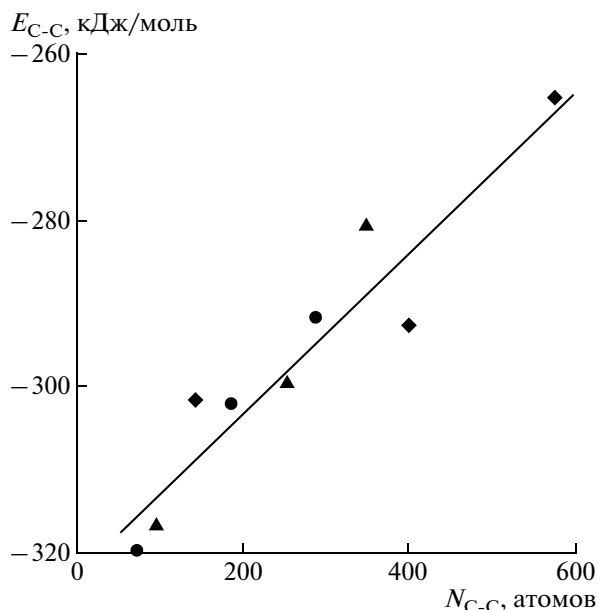


Рис. 7. График зависимости средней энергии углерод-углеродной связи от количества атомов углерода в кластере для фаз: ● — $\beta_{1,2}$, ▲ — $\beta_{2,1}$, ◆ — $\beta_{3,2}$.

фазы, которую нужно получить. В качестве способов воздействия, при помощи которых необходимо осуществлять полимеризацию и карбонизацию, наиболее подходящими представляются химические и радиационные.

Таким образом, в результате выполненных модельных расчетов доказана возможность устойчивого существования ряда новых трехмерно жестко связанных 3D-графитовых фаз, (все атомы углерода в которых должны находиться в состоянии sp^2 -гибридизации). Определены параметры элементарных ячеек и плотности одиннадцати 3D-графитовых политипов. Предложен возможный способ экспериментального синтеза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. М.: Металлургия, 1990. 336 с.
2. Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н. Искусственный графит. М.: Металлургия, 1986. 272 с.
3. Беленков Е.А., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 169 с.
4. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes / Ed. Pierson H.O. 1993. Noyes Publication, Park Ridge, New Jersey, U.S.A. 402 p.
5. Филалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997. 718 с.
6. Handbook of composites / Ed. Lubin G. New York. 1982. V. 1. 447 p.
7. Pesin L.A., Baitinger E.M. // Carbon. 2002. V.40. P. 295.
8. Федоров В.Б., Шоршоров М.Х., Хакимова Д.К. Углерод и его взаимодействие с металлами. М.: Металлургия, 1978. 208 с.
9. Brazhkin V.V., Lyapin A.G. // Phys. Rev. Lett. B. 2000. V. 85. № 26. P. 5671.
10. Okada S., Saito S., Oshiyama A. // Phys. Rev. Lett. B. 1999. V. 83. № 10. P. 1986.
11. Thess A., Lee R., Nikolaev P. et al. // Science. 1996. V. 273. P. 483.
12. Domingos H.S. // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 9083.
13. Беленков Е.А., Шабиев Ф.К. // Изв. Челябинского научного центра. 2006. №2(32). С. 7.
14. Беленков Е.А., Шабиев Ф.К. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 2. С. 359.
15. Bucknum M.J., Hoffmann R. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 11456.
16. Bucknum M.J. // Carbon. 1997. V. 35. № 1. P. 1.
17. Park N., Ihm J. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 11. P. 7614.
18. Bernasconi M., Gaito S., Benedek G. // Phys. Rev. B. 2000. V.61. № 19. P. 12689.
19. Balaban A.T., Rentia C.C., Ciupitu E. // Rev. Roum. Chim. 1968. V. 13. P. 231.
20. Balaban A.T. // Comput. Math. Applic. 1989. V. 17. P. 397.
21. Bucknum M.J., Castro E.A. // Solid State Sci. 2008. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2007.11.035.
22. Gibson J., Holohan M., Riley H.L. // J. Chem. Soc. 1946. P. 456.
23. Riley H.L. // J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. 1950. V. 47. P. 565.
24. Merz K.M., Hoffmann Jr.R., Balaban A.T. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 6742.
25. Hoffmann R., Hughbanks T., Kertesz M., Bird P.H. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 483.
26. Berkert U., Allinger N.L. // Am. Chem. Soc. Monograph. 1982. V. 177. P. 1.
27. Dewar M.J.S., Donn M.S. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 3898.