**Шабиев Фарид Канафеович. Формирование углеродных наноструктур и фаз на их основе : диссертация ... кандидата физико-математических наук : 01.04.07.- Челябинск, 2006.- 122 с.: ил. РГБ ОД, 61 07-1/66**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ РФ**

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Челябинский государственный университет»



*Шабиев Фарид Канафеович*



**ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР И
ФАЗ НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

доктор физ.-мат. наук, доцент Беленков Е.А.

Челябинск — 2006

**Содержание**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ 4

ГЛАВА 1, НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ 8

1. Углеродные наноструктуры 9

[1ЛЛ Фуллерены 9](#bookmark8)

[1Л .2 Нанотрубки 12](#bookmark9)

[1Л .3 Новые углеродные наноструктуры 23](#bookmark14)

1. [Механизмы формирования углеродных наноструктур 28](#bookmark18)
2. [Механизмы формирования фуллеренов 28](#bookmark15)
3. Механизмы формирования нанотрубок 32
4. [Фазы на основе углеродных наноструктур 36](#bookmark22)
5. [Фуллереновые конденсаты 36](#bookmark19)
6. [Полимерные фазы на основе фуллеренов 38](#bookmark20)

1.4. Постановка задачи исследования 43

1. МЕТОДЫ И ОБРАЗЦЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 44
	1. .Методы расчета углеродных наноструктур и структурные модели 44
2. [Методы молекулярной механики 46](#bookmark23)
3. Полуэмпирические квантово-механические методы 51
4. Методика моделирования взаимодействия углеродных нанотрубок

с отдельными атомами и карбиновыми цепочками 52

1. Методика моделирования формирования углеродных наноколец и

фаз на их основе 55

ГЛАВА 3. ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, СОДЕРЖАЩИХ АТОМНЫЕ ЦЕПОЧКИ 58

* 1. Результаты моделирования структуры углеродных нанотрубок и

карбиновых цепочек 58

* 1. Результаты модельных расчетов взаимодействия углеродных

нанотрубок и карбиновых цепочек 62

* 1. Результаты модельных расчетов взаимодействия углеродных

нанотрубок и отдельных атомов углерода 68

ГЛАВА 4. СТРУКТУРА УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОЛЕЦ И НОВЫХ ФАЗЫ НА ИХ ОСНОВЕ 78

1. Результаты модельных расчетов структуры отдельных углеродных

наноколец 78

1. Моделирование процесса формирования наноколец из карбиновых

цепочек 79

1. Результаты моделирования взаимодействия углеродных наноколец с

карбиновыми цепочками 83

1. Результаты исследования формирования новых фаз на основе

углеродных наноколец 89

ГЛАВА 5. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ 99

1. Механизм формирования углеродных нанотрубок, содержащих

атомные цепочки 99

1. Возможные механизмы формирования углеродных наноколец 102
2. Механизм формирования углеродных фаз на основе углеродных

наноколец 105

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 108

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ 121

**ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Актуальность работы.**

Открытие в 1985 году фуллеренов и в 1991 углеродных нанотрубок, обладающих уникальными физико-техническими свойствами стимулировало поиск новых углеродных наноструктур. Способность углеродных атомов находиться в различных гибридизированных состояниях и образовывать огромное количество разнообразных химических соединений, является основой для предположения о том, что кроме открытых к настоящему времени углеродных наноструктур может существовать множество других. Исследование процессов формирования углеродных наноструктур и поиска путей синтеза новых наноструктурированных углеродных фаз является актуальной задачей физики конденсированного состояния, так как нанометровые размеры структурных элементов этих фаз обуславливают их уникальные физико-химические свойства, которые могут быть широко использованы на практике.

Особенностью открытия известных к настоящему времени углеродных наноструктур - фуллеренов, эндоэдральных фуллеренов, нанотрубок, пиподов является то, что прежде чем они были синтезированы экспериментально, возможность их существования была предсказана в результате теоретического анализа и модельных расчетов. Кроме того, теоретически предсказана возможность устойчивого существования грифинофуллеренов, графиновых нанотрубок, наноторов, клесрита и других наноструктурированных углеродных фаз, работы, по синтезу которых ведутся в настоящее время. По-видимому, возможно существование еще большего количества других еще не изученных углеродных наноструктур. Поэтому, необходимы предварительные модельные и теоретические исследования. Широкое практическое применение углеродных наноструктур в первую очередь возможно в виде наноструктурированных углеродных фаз. Поэтому актуальной является также задача моделирования и теоретического исследования закономерностей формирования наноструктурированных углеродных фаз.

В настоящее время представляют интерес исследования новых углеродных наноструктур на основе углеродных нанотрубок, которые могут обладать уникальными свойствами - баллистической проводимостью, высокой эмиссионной способностью, зависимостью проводимости от структуры нанотрубок. К таким структурам относятся угелродные нанотрубки содержащие атомные цепочки. Атомные цепочки, являются одномерными структурами, получить которые в свободном состоянии затруднительно. Еще одним классом углеродных наноструктур, исследование которых представляется актуальным, являются наноструктуры, состоящие только из цепочек углеродных атомов.

**Цель и задачи работы.**

Цель работы состоит в исследовании процессов формирования углеродных наноструктур на основе углеродных цепочек и углеродных нанотрубок, а также фаз на основе углеродных наноколец. В соответствии с поставленной целью решались следующие частные задачи:

1. Модельное исследование структуры углеродных нанотрубок, содержащих цепочки углеродных атомов и закономерностей формирования таких наноструктур.
2. Модельное исследование структуры и процессов формирования углеродных наноколец.
3. Модельный расчет структуры фаз на основе углеродных наноколец.
4. Анализ закономерностей формирования углеродных наноструктур и наноструктурированных фаз, содержащих углеродные атомы в состоянии sp гибридизации.

**Методы исследования.**

В качестве методов исследования в работе использовалось компьютерное моделирование методами молекулярной механики (ММ+) первопринципные (STO 3-21G) и полуэпирические (Хюккеля) методы расчета структуры и энергетических характеристик.

**Научная новизна.**

1. Впервые исследованы закономерности взаимодействия углеродных нанотрубок различных диаметров и хиральностей, с карбиновыми цепочками и отдельными углеродными атомами. Выявлены условия, при которых углеродные атомы могут формировать цепочки внутри углеродных нанотрубок.
2. Изучен процесс формирования углеродных наноколец С)2 - С24 из полииновых и поликумуленовых карбиновых цепочек. Установлены условия, при которых возможно формирование углеродных наноколец, предложены возможные пути их экспериментального синтеза.
3. Предложены модели одно-, двух- и трехмерных наноструктурированых фаз из углеродных наноколец, рассчитаны параметры их структуры, предложены возможные пути их формирования.

**Практическая значимость.**. Полученные результаты могут быть использованы для разработки технологий синтеза новых углеродных наноструктурированных материалов: углеродных нанотрубок содержащих атомные цепочки; углеродных фаз, состоящих из углеродных наноколец, обладающих уникальными физико-техническими свойствами. Такие фазы могут найти широкое практическое применение.

**Положения, выносимые на защиту.**

1. Результаты модельного исследования структуры углеродных нанотрубок, содержащих углеродные атомы, установлены закономерности формирования таких углеродных наноструктур.
2. Результаты исследования закономерностей формирования структуры углеродных наноколец и фаз на их основе.
3. Объяснение механизмов формирования углеродных наноструктур, содержащих атомы в состоянии sp гибридизации, и наноструктурированных фаз на их основе.

**Апробация результатов работы.** Основные результаты исследований по теме диссертации были представлены на: международной конференции «Углерод: минералогия, геохимия и коксохимия» (2003 г., Сыктывкар); региональной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых по математике и физике (2003, 2005 гг., Уфа); Международной зимней школе физиков теоретиков (2004, 2006 гг., Екатеринбург-Челябинск); всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (2004 г., Екатеринбург); международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (2004, 2005 гг., Махачкала); международной конференции «Углерод: Фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (2004, 2005 гг. Москва). .

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы **15** статей в научных журналах и сборниках докладов научных конференций (из них 3 статьи в журналах рекомендованных ВАК для опубликования результатов диссертационных работ), а также 12 тезисов докладов научных конференций. Список работ опубликованных по теме диссертации приводится в конце автореферата.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из общей характеристики работы, пяти глав и основных результатов и выводов. Диссертационная работа изложена на 122 страницах, включает 13 таблиц, 57 рисунков и список литературы из 148 наименований.

**Основные результаты и выводы:**

1. Впервые систематически изучены закономерности формирования углеродных нанотрубок, содержащих карбиновые цепочки. Установлено, что расположение карбиновых цепочек и отдельных углеродных атомов вне углеродных нанотрубок, диаметр которых менее 0.68 нм, энергетически выгодно, чем расположение внутри нанотрубки. Вследствие чего происходит выталкивание карбиновых цепочек и отдельных атомов из нанотрубок. При увеличении диаметра углеродной нанотрубки от 0.69 нм и более, характер взаимодействия изменяется - карбиновые цепочки не выталкиваются из трубок, но и не втягиваются. Отдельные углеродные атомы частично втягивается в нанотрубки диаметром более 0.69 нм до позиций, соответствующим локальным минимумам энергии взаимодействия. Результат взаимодействия (выталкивание или втягивание) карбиновых цепочек с углеродными нанотрубками и отдельными углеродными атомами не зависит от хиральности трубок и определяется только их диаметром.
2. Определены закономерности образования углеродных наноколец из карбиновых цепочек. Для образования наноколец С]2 из карбиновых цепочек необходимо затратить энергию 1257 кДж/моль эквивалентную энергии двух двойных углерод-углеродных связей. С увеличением диаметра кольца энергия, необходимая для образования нанокольца из цепочки, уменьшается до 967 кДж/моль. В результате делокализации электронов все углеродные нанокольца имеют поликумуленовую структуру (все связи между углеродными атомами соответствуют двойным) вне зависимости от того, из какой карбиновой цепочки были сформированы нанокольца - из полииновых или поликумуленовых.
3. Предложены новые наноструктурированные фазы из углеродных наноколец. Установлено, что формирование таких фаз возможно в результате втягивания карбиновых цепочек в углеродные нанокольца, с их дальнейшим изгибом и сшивкой. Карбиновые цепочки втягиваются в нанокольца диаметром более 0.6245нм. Доказана возможность устойчивого существования кольчугоподобных одно-, двух- и трехмерных фаз из углеродных наноколец. Одномерные фазы могут образовываться из наноколец С]8 - С24, двухмерные из - С20 - С24, а трехмерные из наноколец С22 - С24.
4. На основе исследования формирования, новых углеродных наноструктур и наноструктурированных фаз, предложены:

-механизм формирования углеродных нанотрубок, содержащих атомные цепочки и возможные пути синтеза таких структур;

-механизм формирования одно-, двух- и трехмерных фаз на основе наноколец и возможные пути синтеза фаз на основе наноколец.