

Корнілов М. Ю., Плахотник В. В., Ісаєв С. Д., Михайленко О. В.,
Любчук Т. В., Реутов Д. В.

НОВИЙ ПІДХІД ДО КОДУВАННЯ НАНОТРУБОК ТА 6-НАНОКІЛЕЦЬ

У статті пропонується новий спосіб кодування карбонових нанотрубок та 6-нанокілець. Спосіб базується на виділенні в них деякої спеціальної послідовності атомів, названої нами інваріантною одиницею (ІНОД). Новий спосіб кодування нанотрубок є проміжним результатом цієї процедури. Кожний код 6-нанокілля характеризується набором шести числових і одного буквеного параметра (p ; q ; w ; χ ; t ; α ; β), де p і q - взаємно прості цілі числа, $p > q > 0$, w - довільне натуральне число, χ - буквений показник хіральності ІНОД, t - натуральне число, $t > 2$, α - довільне ціле число з проміжку $[0; w - 1]$, β - довільне ціле число.

Фулерени і нанотрубки (НТ) - дві «сучасні» алотропні модифікації карбону, що доповнили дві «класичні» - алмаз і графіт, а також відкритий 1962 р. карбін. Нові алотропи утворюють структури із замкненими поверхнями, що складаються з sp^2 -гібридизованих атомів карбону. Логічним продовженням сферичних фулеренів і циліндричних НТ може стати тороїдний вуглець з молекулами у вигляді нанокілець (НК), які теж мають замкнені ароматичні поверхні. Ідея утворення карбонових НК була вперше висловлена у статті одного з авторів цього повідомлення [1], де, як і в іншій статті [2], також вперше розглядалась ідея створення карбонових НТ. Останні, як відомо, експериментально одержав С. Піджіма [3]. Використовуючи скануючу силову і трансмісійну електронну мікроскопію, нещодавно групи Смоллі [4] і Авоуріса [5] зафіксували карбонові НК, утворені з НТ шляхом опромінення їх ультразвуком. Відкритим залишається питання щодо способу з'єднання кінців НТ у нанокілля.

Проблема можливої будови тороїдального вуглецю останні кілька років дискутується в літературі. Існує два типи принципово різних карбонових НК. **Перший** тип, теоретично розрахований Данлепом [6] і досліджений японськими вченими [7-9], включає тори, поверхні

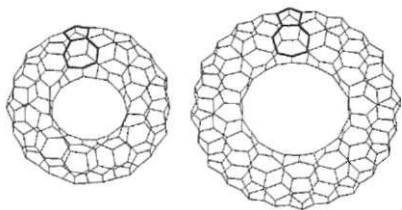
яких побудована з 5-, 6- і 7-членних кілець (5, 6, 7-НК). Запропонований нами [1] **другий** тип НК має у своєму складі *тільки шестикутники* (полігексові НК, 6-НК).

У моделях карбонових 5, 6, 7-НК семикутні кільця були необхідні, за твердженням їх авторів [6, 7-9], для створення від'ємної кривини поверхні тора всередині отвору (рис. 1, а). На нашу думку, реальне утворення ароматичної поверхні з екзотичними семичленними кільцями мало ймовірно, адже досі кільця такого розміру були дуже рідкісним фрагментом, скоріше дефектом, а не нормальною складовою частиною поверхні фулеренів і НТ. Більш імовірним типом карбонових тороїдів є 6-НК. Фактично цей тип НК можна розглядати як замкнену в нанокілля НТ, побудовану тільки з шестичленних кілець (рис. 1, б).

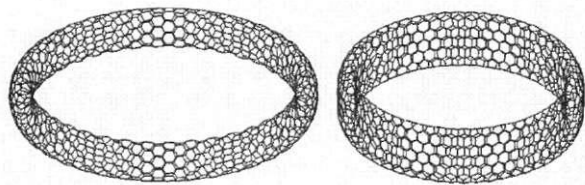
Можливість існування 6-НК впливає з теорему Ейлера для тора:

$$V + F - E = 0,$$

де V - число вершин, F - число граней, E - число ребер. Це означає, що на відміну від фулеренів, які обов'язково повинні мати, крім шестикутників, ще й 12 п'ятикутників, 6-НК можуть бути побудовані з одних тільки конденсованих шестичленних кілець. Утворення 6-НК можна розглядати як послідовне згинання, скручування НТ і замикання їхніх кінців.



1 2
Рис. 1, а. 5,6, 7-нанокілля C_{58} (1) C_{24} і $C_{24}i_6(2)$



1 2
Рис. 1, б. Зигзагоподібне C_{1280} СО та крісловидне C_{1344} (2) 6-нанокілля

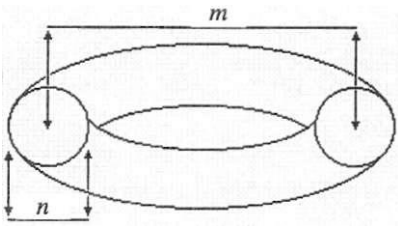


Рис. 2. Схематичне зображення тора

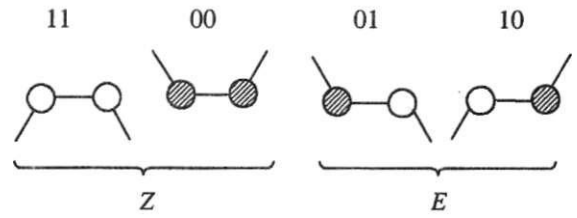


Рис. 3. Позначення намистинок

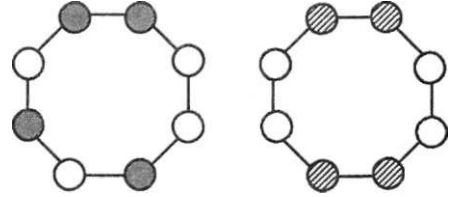


Рис. 4. Приклади ІНОД для 6-НТ

Структура 6-НК аналізувалась у працях Кірбі [10] та Джона [11]. Піджіма [3] запропонував спосіб кодування НТ, який використовувався іншими авторами. Цей спосіб фактично відтворює шлях одержання НТ скручуванням макромолекул графіту. На нашу думку, в цьому підході закладена певна методологічна помилка математичного опису НТ, що не дозволяє поширити його на кодування 6-НК. Ми пропонуємо новий спосіб кодування НТ і 6-НК, а також нову спільну для НТ і НК процедуру їх зображення на площині, оскільки діаграми Шлегеля, що застосовуються для фулеренів, для цієї мети є незручними.

Можна показати, що числа шестикутних кілець на малому (l) і великому (m) перетинах 6-НК (рис. 2) зв'язані з числами С-атомів (a), С-С зв'язків (ϕ) і загальним числом шестикутних кілець (h) на дискретній поверхні 6-НК такими залежностями: $h = nm$, $a = 2nm$, $b = 3nm$. Отже, шестикутне кільце можна розглядати як одиницю виміру на поверхні 6-НК.

Оптимізація структур різних 6-НК показала, що їхні молекули мають більш-менш напружену структуру, причому напруга стає тим більшою, чим меншим є співвідношення min . Енергія карбонових 6-НК наближається до енергії відповідних НТ в міру того, як зростає min . Малий перетин оптимізованого 6-НК набуває форми овалу (див. рис. 1, б), що сплющується тим більше, чим менше min . Ця та інші особливості геометричної структури оптимізованих 6-НК обговорюватимуться в наступних статтях.

Фактично НТ є полімерними утвореннями, тоді як НК можна розглядати як відповідні олігомери. Подібно до полімерних і олігомерних молекул, молекули НК складаються з однакових *інваріантних одиниць* (ІНОД), які є *інваріантними* НТ або НК. Термін *інваріант* означає, що кожна НТ (або НК) визначає єдину ІНОД, а різні НТ або НК визначають різні ІНОД. Ми знайшли такі ІНОД і визначили їхні коди.

Якщо користуватися термінологією теорії графів, ІНОД будь-якої нескінченної 6-НТ - це *намистоподобний двокольоровий ланцюг*, що складається з парної кількості намистинок (карбонових атомів) (рис. 3, 4).

Розфарбування вершин намиста двома кольорами відповідає двом напрямкам зв'язків С-С, які йдуть від пари сусідніх атомів і позначаються у хімічних назвах літерами *Z* (*нім. zusammen*) і *E* (*нім. entgegen*) або префіксами *цис-* і *транс-*. Якщо дві сусідні вершини пофарбовані однаково, то це випадок *Z* або *цис-*, а якщо в різні кольори, то це випадок *E* або *транс-* (рис. 3). Приклад двокольорового ланцюга у структурі 6-мережі наведено на рис. 5. Далі буде перелічено вимоги, яким цей ланцюг повинен відповідати.

У зображеннях двокольорового намиста напрямки зв'язків між атомами не обов'язково відповідають справжнім напрямкам на 6-мережі, оскільки ці напрямки визначаються кольорами вершин графа.

Перш ніж описувати ІНОД, дамо означення її складової - базової ланки (БЛ), що повторюється в ІНОД певне число разів. Кожна БЛ задається парою взаємно простих цілих чисел p і q , де $p > q > 0$ (зауважимо, що у випадку $q = 0$, враховуючи взаємну простоту чисел p і q , для p дістанемо єдине значення $p = 1$). Код кожної БЛ має вигляд $(10)^p (01)^q$, де символи 0 і 1 вказують на чергування кольорів намистин, а сама БЛ має вигляд, як на рис. 6.

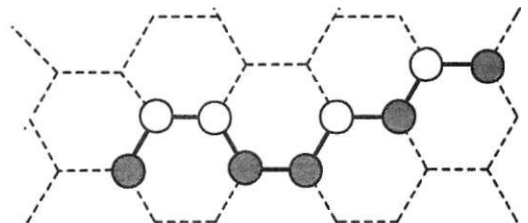


Рис. 5. Двокольоровий ланцюг у структурі 6-мережі



Рис. 6, а. Базова ланка при $q = 0$

Це означає, що БЛ є ланцюгом, складеним із $\rho + q$ намистин білого кольору (символ 0) і $\rho + q$ намистин чорного кольору (символ 1). Цей ланцюг завжди розпочинається чорною намистиною. При $q = 0$ намистин у БЛ буде всього дві: одна чорна і одна біла (рис. 6, а). При $q > 0$ кольори намистин чергуються завжди, крім одного випадку, коли намистини з номерами $2p$ і $2p + 1$ мають білий колір, і в цьому випадку ланцюг закінчується чорною намистиною (див. рис. 6, б).

Кожна ІНОД визначається трійкою цілих чисел $(p; q; w)$, де ρ і q - взаємно прості цілі числа, $\rho > q > 0$, $w > 1$. Число w вказує на те, скільки екземплярів БЛ використано для утворення ІНОД. Отже, загальна кількість N намистин в ІНОД дорівнює

$$N = 2w (\rho + q).$$

Утворення ШОД відбувається за такими правилами:

- 1) для вказаних чисел ρ і q будується БЛ;
- 2) побудована БЛ повторюється w разів;
- 3) з отриманих БЛ складається ланцюг, утворений послідовним приєднанням до правого кінця ланцюга лівого кінця однієї з неприєднаних БЛ (утворений таким чином ланцюг називатимемо *розкритою формою ІНОД*);

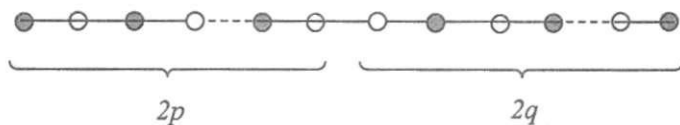


Рис. 6, б. Базова ланка при $q > 0$

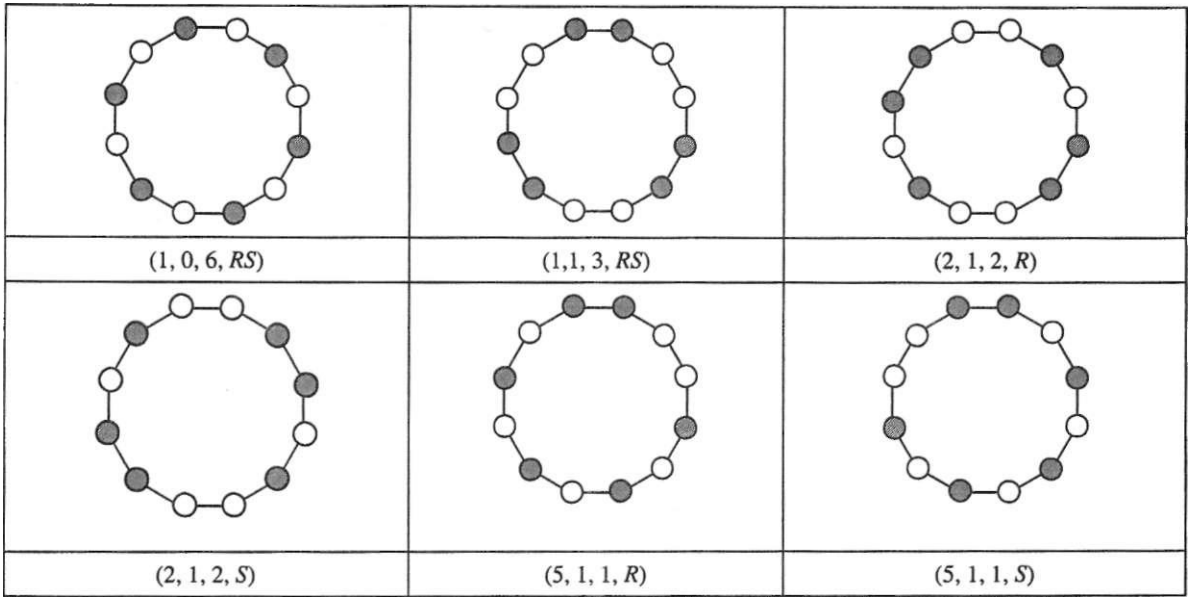
4) вільні кінці утвореного ланцюга з'єднуються між собою в цикл (*замкнена форма ШОД*) одним із двох можливих способів, результат чого позначатимемо літерами R або S : якщо рух від лівого кінця ІНОД до його правого кінця після з'єднання утворює додатно орієнтований контур (проти годинникової стрілки), таке з'єднання позначатимемо символом S , у протилежному разі - символом R , а якщо обидва способи з'єднання дають тотожні цикли, позначатимемо це символом RS . Можна довести, що цій структурі відповідають тільки випадки $p=1, q = 0$ і $p = q = 1$. Якщо $wp > 1$, то для кожної МОД обов'язково існує хіральний аналог, тобто вщповідний енантіомер. Зауважимо, що символи R і S взяті нами зі стереохімічних позначень конфігурації енантіомерів.

Таким чином, кожна ІНОД (і відповідна НТ) однозначно задається своїм кодом, утвореним трійкою цілих чисел p, q, w і одним буквеним параметром хіральності R, S або RS , зміст яких вказаний вище.

На рис. 7 наведено приклади побудови кількох намист (ІНОД) і відповідні їм коди, на рис. 8 зображено всі ІНОД у випадку $N = 12$, а в табл. 1 перелічено коди всіх можливих ІНОД для випадків $N < 18$. Цю таблицю легко продовжити для більших N .

p	q	$p+q$	w	N	ІНОД (намисто)
1	0	1	1	2	
1	0	1	2	4	
1	1	2	2	8	
2	1	3	1	6	
2	1	3	1	6	
2	1	3	2	12	

Рис. 7. Приклади побудови намист (ІНОД)

Рис. 8. Графи і коди можливих намист (ІНОД) для $N=12$

Можна довести, що кількість різних ІНОД з даним числом намистин N у будь-якому випадку дорівнює $KN = N/2$.

Це співвідношення можна також помітити в табл. 1.

Оскільки вказаний вище алгоритм побудови НТ за даною ІНОД встановлює взаємно однозначну відповідність між нескінченними НТ і ІНОД, цим самим знайдена кількість ізомерних НТ для даного числа N , тобто для певної довжини ІНОД.

Існує взаємно однозначна відповідність між НТ і ІНОД. Це означає, що кожна ІНОД породжується однією і тільки однією НТ, при цьому кожна НТ породжує деяку ІНОД і різні НТ породжують різні ІНОД. Отже, опис усіх ІНОД,

зроблений вище, фактично є описом усіх можливих НТ.

Укажемо спосіб побудови НТ, що відповідає деякій ІНОД:

1) візьмемо певну кількість ідентичних розкритих форм ІНОД: L_1, L_2, \dots, L_t ($t > 2$);

2) з'єднаємо послідовно чорні намистини форми L_i з білими намистинами форми L_{i+1} (при $i = 1, 2, \dots, t-1$), починаючи в кожному випадку з'єднання з першої чорної і першої білої намистини відповідно до номерів від 1 до N , одержаних намистинами при побудові ІНОД.

Після з'єднання всіх намистин утвориться розгортка для НТ. З'єднуючи кінці всіх відкритих форм ІНОД так, як при побудові ІНОД, утворимо скінченний фрагмент НТ.

Таблиця 1. Список параметрів усіх теоретично можливих намист (ІНОД) з N й 18

N	p	q	w	X	N	p	q	w	X
2	1	0	1	RS	14	1	0	7	RS
4	1	0	2	RS	14	4	3	1	«або S
4	1	1	1	RS	14	5	2	1	R або S
6	1	0	3	RS	14	6	1	1	і? або 5
6	2	1	1	RS	16	1	0	8	RS
8	1	0	4	RS	16	1	1	4	RS
8	1	1	2	RS	16	3	1	2	Я або £
8	3	1	1	R або S	16	5	3	1	Λ або 5
10	1	0	5	RS	16	7	1	1	Λ або 5
10	3	2	1	R або 5	18	1	0	9	RS
10	4	1	1	Я або Я	18	2	1	3	Λ або 5
12	1	0	6	RS	18	5	4	1	Λ або 5
12	1	1	3	RS	18	7	2	1	R або S
12	2	1	2	R або S	18	8	1	1	R або S
12	5	1	1	Λ або 5					

Виходячи з графа наміста, можна зобразити фрагмент розгортай НТ у звичнішій для хіміків формі конденсованих шестикутників, в якій два

протилежні краї (верхній і нижній ряд намістин) є розкритою формою наміста ІНОД. На рис. 9 зображено фрагменти деяких НТ.

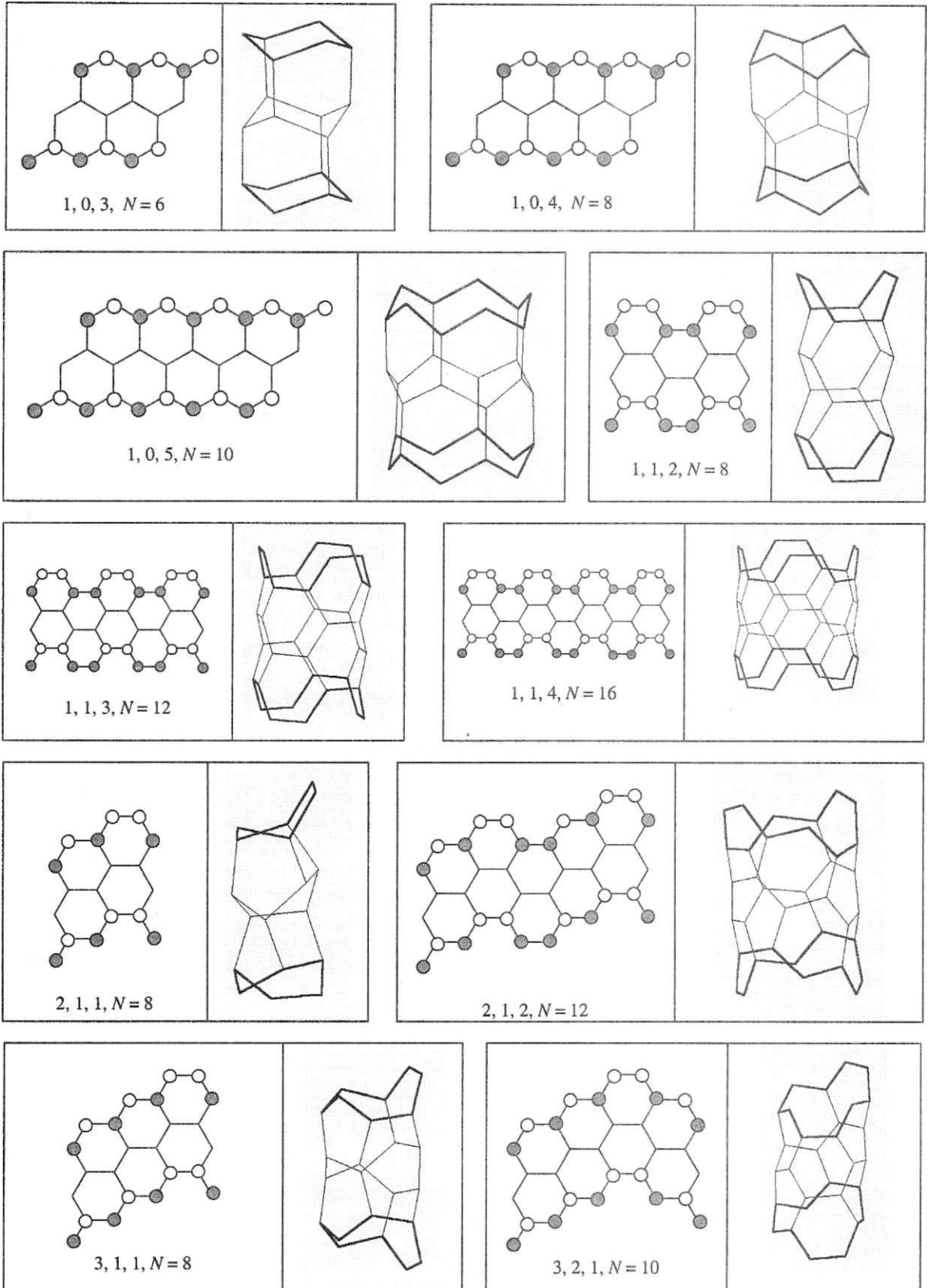


Рис. 9. Діаграми розгортки, коди і зображення деяких НТ для $N = 6, 8, \dots, 16$

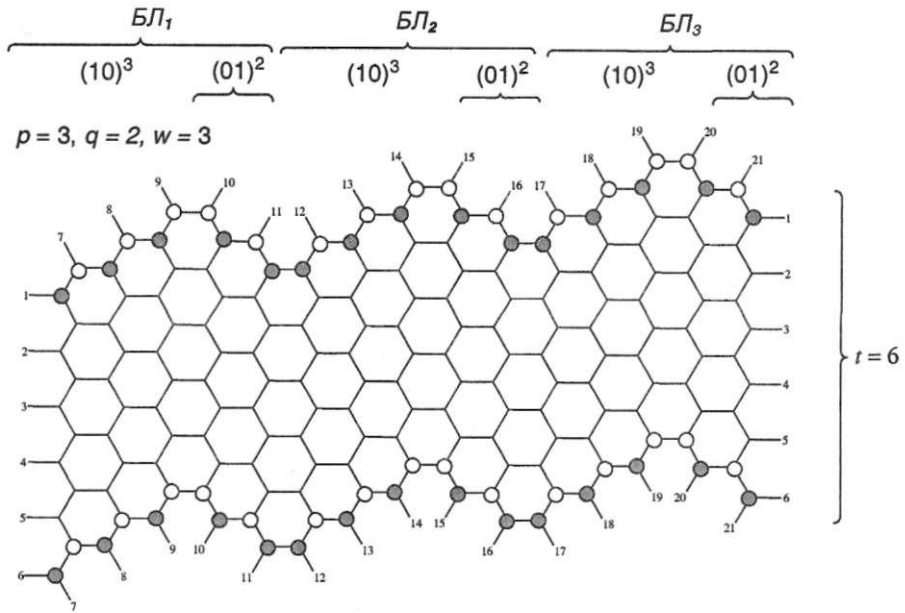


Рис. 10. Розгортка НТ і НК для $N = 30$. Розкрита форма ІНОД

Кожне нанокільце (НК) визначається набором $(\rho; a; w; \chi; \iota; \alpha; \beta)$ шести числових і одного буквенного параметра.

НК будуються за такими правилами:

1) будується ІНОД, код якої дорівнює $(\rho; q \setminus w; \chi)$;

2) утворюється t штук, ідентичних з побудованою ІНОД;

3) з утворених ІНОД будуємо НТ за правилами, описаними вище;

4) замикаємо одержану НТ, виконавши попередньо її скручування на кут, заданий числами α і β ; цей кут визначається числом $\alpha + \beta > \nu$, де β дорівнює кількості повних поворотів одного з кінців НТ (отже, β - довільне ціле число), а ціле число α - довільне число з проміжку $[0; w - 1]$ вказує на поворот навколо осі порядку w , яка проходить через центр НТ.

Наприклад, у випадку $\alpha = 0, \beta = 0$ кінці НТ з'єднуються без скруту, а при $\alpha = 0, \beta = 1$ з'єднання кінців НТ відбувається після повного повороту одного з кінців навколо осі НТ.

Ось ще один приклад (див. рис. 9, передостанній рядок). Набір параметрів $(2, 1, 2, R, 3, 1, 0)$ відповідає НК, утвореному з НТ, що складається з трьох ІНОД ($t = 3$). Цей вигляд визначається значеннями параметрів $p = 2, q = 1, w = 2, \chi = R$. Для утворення згаданого НК треба скрутити НТ на 180° перед з'єднанням першої і третьої ІНОД ($\alpha = 1, \beta = 0$).

НК, для якого хоча б один із параметрів α або β відмінний від нуля, матиме хіральну структуру незалежно від того, якою є відповідна НТ - хіральною чи ахіральною. Зауважимо,

що хіральність внаслідок скруту може виникати тільки у НК і не властива НТ.

На рис. 9 наведено діаграми деяких розгорток НТ, у яких довжина намиста змінюється від $N = 6$ (найменша величина для реально можливої НТ) до $N = 16$. Біля кожної діаграми позначений також код намиста і вигляд відповідної скінченної НТ. Для певності у всіх структурах $t = 3$.

На рис. 10 наведено розгортку НТ $(3; 2; 3; \chi)$ і відповідного нанокільця $C_{30}(\rho; 3; 2; 3; \chi; 6; \alpha; \beta)$ з цифровими позначеннями з'єднань і роз'ясненнями змісту параметрів коду. Для утворення НТ з цієї розгортки треба з'єднати її вершини, позначені однаковими числами від 1 до 6. Для подальшого утворення НК треба з'єднати вершини отриманої НТ, позначені однаковими числами від 7 до 21.

Одержане у такий спосіб НК досить важко, якщо взагалі можливо, зобразити у вигляді реальної хімічної структури (співвідношення $m/n \sim 2,5$ є дуже малим), тому на завершення цієї статті ми пропонуємо зображення *Сто* з кодом $(3; 2; 3; R; 128; 0; 0)$, аналогічним наведеному вище.

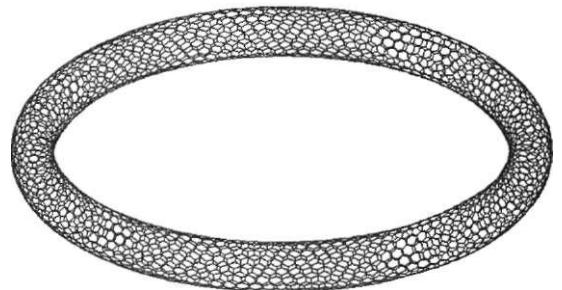


Рис. 11. Хіральне 6-нанокільце C_{3840}

Це НК відрізняється тільки значно більшим значенням параметра t (128), тобто більшою кількістю

елементарних ланок, що необхідно для утворення реального 6-нанокільця, співвідношення $mm \sim 30$.

1. Корнілов М. Ю. Нужен трубчатый углерод // Химия и жизнь.- 1985.- № 8.- С. 21-23.
2. Корнілов М. Ю. Про один різновид конденсованих ароматичних вуглеводнів // Доп. АН УРСР, сер. «Б».- 1977 (12).- С. 1097.
3. Hjima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon // Nature.- 1991.- 354.- P. 56-58.
4. Liu I, Dai //.. Hafner J. ft, Colbert D. T., Smalley R. E., Tans S. J., Dekker C. Fullerene Crop Circles // Nature.- 1997,- 385.- P. 780-781.
5. Martel R., Shea H. R. Avouris Ph. Ring Formation in Single-Wall Carbon Nanotubes // Phys. Rev. B.- 1999.- 103.- P. 7551-7556.
6. Dunlap B. I. Connecting Carbon Tubules // Phys. Rev. B- 1992,- 46.- P. 1933-1936.
7. Itoh S., Ihara S., Kitakami J. Toroidal Form of Carbon C₆₀ // Phys. Rev. B.- 1993.-47.-P. 1703-1704.
8. Ihara S., Itoh S., Kitakami J. Toroidal Forms of Graphitic Carbon // Ibid.- 1993.- 47.- P. 12908-12911.
9. Itoh S., Ihara S. Toroidal Forms of Graphitic Carbon. II. Elongated Tori // Ibid.- 1993,- 48.- P. 8323-8328.
10. Kirby E. C., Pisanski T. Aspects of Topology, Genus and Isomerism in Closed 3-Valent Networks // J. Mathem. Chem.- 1998.-23,-P. 151-167.
11. John P. E. Kekule Count in Toroidal Hexagonal Carbon Cages // Croat. Chem. Acta.- 1998.-71,- P. 435-447.
12. Komilov M. Yu., Ljubchuk T. V. New Carbon Molecules // 36th IUPAC Congress, Geneva, Switzerland, 1997 - P. 548 (AC-02).
13. Корнілов М. Ю., Лjubчук Т. В. Нові карбонові структури // XVIII Українська конференція з органічної хімії.— Дніпропетровськ, 1998.- С. 223.
14. Komilov M. Yu., Plakhotnyk V. V., Mikhailenko A. V., Ljubchuk T. V., Reutov D. V. Carbon Nanorings: 6-Torus Model // 5* Biennial International Workshop in Russia (IWFAC2001).- St. Petersburg, Russia, 2001.- P. 272.
15. Komilov M. Yu., Ljubchuk T. V., Mikhailenko A. V., Plakhotnyk V. V. Carbon Nanorings // ICHMS'2001, VII International Conference: Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metals Hydrides. Водородное материаловедение и химия гидридов металлов.- Алушта, 2001.-С. 558.
16. Saito R., Fujita M., Dresselhaus C., Dresselhaus M. S. Electronic Structure of Graphene Tubules Based on *Cm II* Phys. Rev. B.- 1992.-46.-P. 1804.
17. Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. Electronic Structure of Chiral Graphene Tubules // Appl. Phys. Lett.- 1992,- 60.- P. 2204-2206.

M. Yu. Komilov, V. V. Plakhotnyk, S. D. Isaev, O. V. Mikhailenko, T. V. Ljubchuk, D. V. Reutov

A NEW APPROACH TO ENCODING NANOTUBES AND 6-NANORINGS

The article deals with a new method for encoding carbon **nanotubes** and **6-nanorings**. The method is based on selecting in each of them some special atom sequence named by us invariant unit (INUN). A new approach to encoding nanotubes is an intermediate result of this procedure. Each code of 6-nanoring is characterized by the set $(p; q; w; \chi; t; \alpha; \beta)$ of six numerical and one literal parameters where p and q are mutually prime integers, $p > q > 0$, w is any natural number, χ is a literal index of INUN chirality, t is a natural number, $t > 2$, a is any integer taken from the interval $[0; w - 1]$, β is any integer.