Задача 4. Геометрия нанотрубок

Условие

Одностенная углеродная нанотрубка образуется при сворачивании графитового листа в полый цилиндр без шва. При свертке точка с координатами (0;0) может попасть в любую из красных точек на рисунке 1. В результате получаются нанотрубки различной *хиральности.* Хиральность определяется двумя целыми числами *m* и *n*, координатами вектора, направленного из точки (0;0) в красную точку, с которой точка (0;0) должна совместиться при свертке. Единичные векторы *x* и *y*, образуют базис.
Пунктирная линия на рисунке 1 образует окружность в основании трубки с хиральностью (m,n). Направляющая «трубки – цилиндра» перпендикулярна пунктирной линии.

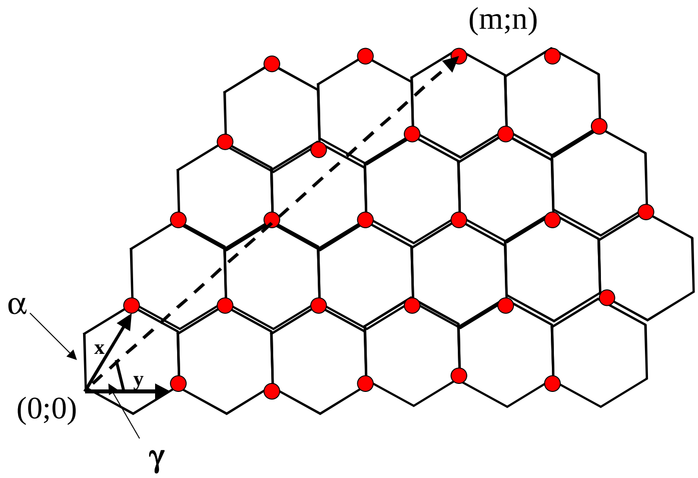


Рисунок 1.

1) Докажите, что диаметр одностенной нанотрубки определяется формулой

$$D = \left(m^2 + n^2 + mn\right)^{\frac{1}{2}} \times \frac{\sqrt{3}}{\pi}\alpha$$

где α = 0.142 нм – кратчайшее расстояние между атомами углерода в графите.

2) Расположите перечисленные нанотрубки в ряд по возрастанию диаметра Во сколько раз диаметр самой толстой из перечисленных нанотрубок больше диаметра самой тонкой из них ?

а) (6, 6), б) (10, 10), в) (12, 0), г) (9, 3), д) (10, 2), е) (11, 7), ж) (4, 3), з) (11, 5), и) (5, 1), к) (12, 4)

3) Получите формулу для угла свертки, γ, (см. рисунок 1). Могут ли трубки с различной хиральностью иметь одинаковый угол свертки? Пусть трубка имеет диаметр 1.3 нм, а $\gamma = 38^0$. Какова хиральность трубки?

4) Существуют многослойные нанотрубки типа «матрёшка» (см.рисунок 2). В «матрёшках» расстояние между стенками трубок d_0 лежит в интервале 0.34-0.36 нм (расстояние между слоями в идеальном графите – 0.3354 нм).
Могут ли трубки различного диаметра с $m = n$ образовывать «матрешку»?

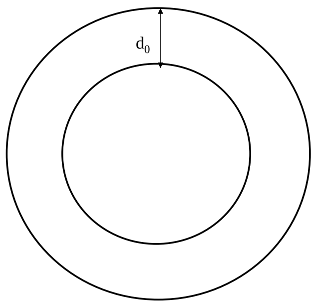


Рисунок 2.

5) Понятие «хиральные» и «ахиральные структуры» существует и в органической химии. Что это такое ? Приведите примеры хиральной, ахиральной и прохиральной молекул. Подходит ли определение хиральности, принятое в органической химии, для углеродных нанотрубок? Что такое энантиомеры ? Существуют ли углеродные нанотрубки – энантиомеры?

<u>Решение.</u>

1) Посмотрим на рисунок 1. Модуль вектора {(0;0) (m,n)} – это длина окружности, лежащей в основании цилиндрической одностенной нанотрубки хиральности *m;n*.

Рассмотрим рисунок 3.

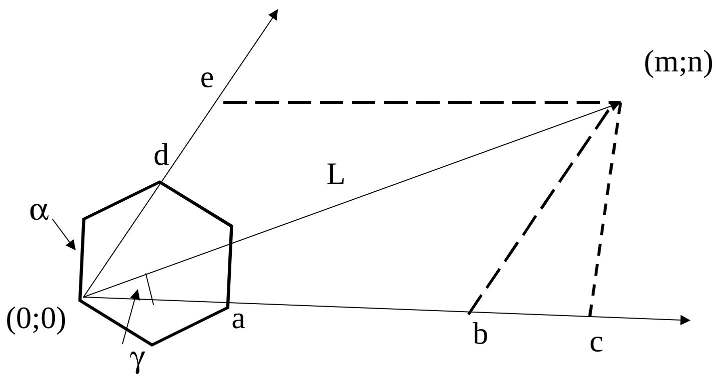


Рисунок 3.

1. Отрезок (0;0)d равен отрезку (0;0)a. Это - модули единичных векторов ***x*** и ***y***.

$$(0;0)a = (0;0)d = \alpha \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times 2 = \alpha\sqrt{3}\,.$$

Вектор {(0;0)(m;n) равен сумме векторов mx и ny, поэтому

$$(0;0)e = \alpha \times \sqrt{3} \times m \qquad (0;0)b = \alpha \times \sqrt{3} \times n$$

Угол (mn)bc = 60^0 , Угол c(mn)b = 30^0, отрезок bc равен половине b(m;n). Следовательно,

$$L = \sqrt{\left(n + \frac{m}{2}\right)^2 + \frac{3}{4}m^2} \times \alpha \times \sqrt{3} = \sqrt{n^2 + mn + m^2} \times \alpha \times \sqrt{3}$$

Диаметр нанотрубки равен

$$D = \frac{L}{\pi} = \sqrt{m^2 + mn + n^2} \times \frac{\alpha\sqrt{3}}{\pi}$$

Некоторые участники Олимпиады использовали для доказательства теорему косинусов, другие – формулу для скалярного произведения векторов. И то, и другое – верно.

2) Диаметры трубок приведены в таблице.

m	n	D
6	6	0.814013
10	10	1.356688
12	0	0.939941
9	3	0.847251
10	2	0.872228
11	7	1.231028
4	3	0.476453
11	5	1.110497
5	1	0.436114
12	4	1.129668

Отношение максимального диаметра к минимальному равно 3,11.

3) Получаем (см. рисунки 1 и 3)

$$\sin\gamma = \frac{\frac{\sqrt{3}}{2}\times\sqrt{3}\times\alpha\times m}{\sqrt{m^2+mn+n^2}\times\sqrt{3}\times\alpha} = \frac{\sqrt{3}}{2}\frac{m}{\sqrt{m^2+mn+n^2}} = \frac{\sqrt{3}}{2}\frac{1}{\sqrt{1+\frac{n}{m}+\frac{n^2}{m^2}}};$$

$$\gamma = \arcsin\left\{\frac{\sqrt{3}}{2}\frac{1}{\sqrt{1+\frac{n}{m}+\frac{n^2}{m^2}}}\right\}$$

Видим, что трубки с разной хиральностью могут иметь одинаковый угол скручивания. Для того, чтобы у двух трубок угол γ был одинаков, необходимо и достаточно, чтобы отношения $\frac{n}{m}$ у этих трубок были равны. Так, все трубки с $m = n$ имеют угол скручивания, равный 30 градусам.

Другие правильные выражения для γ:

$$\gamma = \arccos\left(\frac{\frac{n}{m}+\frac{1}{2}}{\sqrt{1+\frac{n^2}{m^2}+\frac{n}{m}}}\right); \quad \gamma = \operatorname{arc\,tg}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\frac{1}{\left(\frac{n}{m}+\frac{1}{2}\right)}\right)$$

Трубка с $\gamma = 38°$, $D = 1.3$ нм имеет хиральность $n = 12$, $m = 7$.

$$\sin 38^\circ = 0.616;\ D\times\sin 38 = 0.8 = \frac{\alpha m\sqrt{3}}{\pi};\ m = 11.8 \approx 12$$

$$\frac{D}{\sin 38} = 2.11\textit{нм} = \frac{m^2+mn+n^2}{m}\times\frac{2\alpha}{\pi}; m^2+mn+n^2 = 280;$$

$$12n+n^2 = 136;\ n = -6+\sqrt{36+136} \approx -6+13 = 7$$

4) Если $m = n$, то трубки принадлежат к семейству $\frac{n}{m} = 1$. Тогда

$$D = \sqrt{m^2+n^2+mn}\times\frac{\sqrt{3}\times\alpha}{\pi} = n\times\sqrt{\frac{m^2}{n^2}+1+\frac{m}{n}}\times\frac{\sqrt{3}\times\alpha}{\pi} = n\times\frac{3\times\alpha}{\pi};\ \ (n = 1;2.......)$$

Расстояние между стенками трубок в матрешке для семейства $\frac{n}{m} = 1$ равно

$$\frac{D_m - D_k}{2} = \frac{3\alpha}{2\pi}\times(n_m - n_k)$$

Неравенство

$$0.33 < \frac{3\alpha}{\pi}(n_m - n_k) < 0.36$$

выполняется при $(n_m - n_k) = 5$. Можно утверждать, что трубки с $\frac{n}{m} = 1$ способны образовывать матрёшку. Например, внешняя трубка может иметь хиральность (8;8), а внутренняя – (3;3).

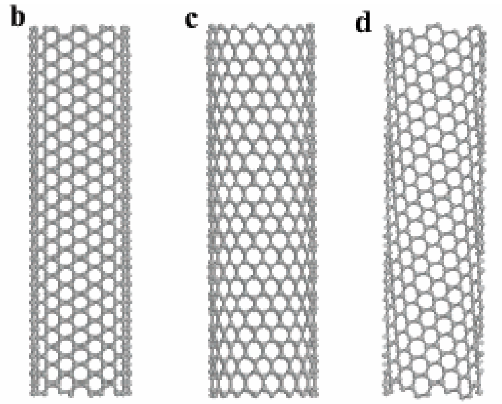
5) Согласно ИЮПАК, *хиральным* называется объект, который не может быть совмещен со своим зеркальным отражением. Примером хирального объекта может служить молекула CHFClBr. Если объект может быть совмещен со своим зеркальным изображением, он называется *ахиральным*.

ИЮПАК дает несколько определений *прохирального* объекта. Вот, одно из них. *Прохиральным* называется объект (молекула), который может быть превращен в *хиральный* объект путем добавления нового атома или ахиральной группы. В качестве примера приводится молекула кетона $CH_3CH_2COCH_3$, которая может быть превращена в хиральную молекулу спирта $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ путём добавления атомов H.

Энантиомерами ИЮПАК называет две молекулы, которые являются зеркальными отражениями друг друга, и не могут быть совмещены.

Для нанотрубок понятие хиральность требует некоторых пояснений.
Существует три типа одностенных углеродных НТ:
а) Трубки (m;0),(0,n). Их называют трубками типа «зигзаг».
б) Трубки (m;n), где m = n. Их называют трубками типа «кресло».
в) Наконец, трубки (m;n), где $m, n \neq 0;\ m \neq n$.

Трубки «зигзаг» и «кресло» ахиральны. Они явно симметричны. Действительно хиральными объектами являются только трубки типа (в). *Так их и принято называть в литературе.*



На рисунке (b) – «кресло», (c) – «зигзаг», а (d) – настоящая, хиральная нанотрубка.

Среди хиральных трубок есть энантиомеры! Это трубки с (m;n) и (n;m). Они имеют одинаковый диаметр, углы свертки γ и $60°–\gamma$. Энантомер I превращается в энантиомер II выворачиванием трубки *наизнанку*. (1D инверсия вдоль оси трубки).
Можно себе представить операцию скручивания, приводящую к получению I и II. Скручивание происходит вдоль одного и того же вектора *лицом вверх* или *изнанкой вверх*.