

# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГОСТИ БАМБУКОПОДОБНЫХ НАНОТРУБОК

Саратовский государственный университет

*Глухова Ольга Евгеньевна,  
Колесникова Анна Сергеевна*

Исследованы электронная структура и механические свойства однослойных углеродных нанотрубок типа “бамбук”. Впервые показано, что бамбукоподобные нанотрубки диаметром 1 нм и “более” стабильны. Обнаружено увеличение модулей Юнга и кручения бамбукоподобных нанотрубок с увеличением количества перемычек на единицу длины.

Объектом исследования в работе являются углеродные бамбукоподобные нанотрубки (УБНТ). Эти структуры относятся к сложным формам углеродных нанотрубок. Интерес к изучению данных структур вызван расширением сферы их применения. Они могут быть использованы как проводники электрического тока, молекулярные квантовые провода, материалы для хранения водорода, гибкие зонды в микроскопии [1].

Нанотрубки с бамбукоподобной структурой впервые были синтезированы Y. Saito [2]. Такие нанотрубки состоят из большого количества полых ячеек (рис. 1) и имеют иглообразные частицы металла на концах. Первые экспериментально полученные [2] УБНТ имели диаметр 30 нм и длину несколько микрометров. Каждая стенка трубки



Рис.1. Фрагмент фотографии БУНТ полученной с помощью атомного силового микроскопа (СО ИРЭ РАН)

была составлена из нескольких десятков слоев графита. Авторы работы [3] провели исследование микроструктуры УБНТ, используя электромикроскопию с высокой разрешающей способностью, и обнаружили, что УБНТ имеют открытые края, ячейки УБНТ полые и в структуре содержится несколько частиц железа. В настоящее время бамбукоподобные нанотрубки успешно синтезируются методом пиролиза и разложением метана [1,4].

Эмиссионные свойства, упругость, электронное строение бамбукоподобных нанотрубок исследованы мало. Предполагается, что они будут хорошими проводниками тока, материалом для хранения частиц [1].

Целью данной работы является исследование упругости бамбукоподобных нанотрубок на модели однослойной нанотрубки с внутренними перемычками.

Рассмотрены две модели УБНТ: нанотрубки (5,5) и нанотрубки (10,10) с количеством перемычек от 1 до 3. Выявлены зависимости модулей Юнга и кручения бамбукоподобных нанотрубок от количества перемычек.

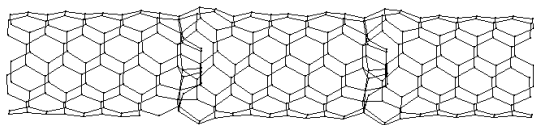


Рис. 2. УБНТ с двумя перемычками,  $R=0,337\text{нм}$

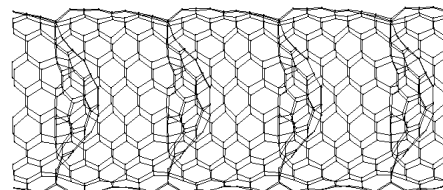


Рис. 3. БУНТ с четырьмя перемычками,  $R=0,674\text{нм}$

Энергия деформации растяжения и кручения рассчитывается методом сильной связи [5]. Бамбукоподобные структуры моделируются путем введения в нанотрубку перемычек, присоединяемых к внутренней поверхности нанотрубки химическими связями (рисунки 2 и 3). В качестве перемычек берутся фрагмент фуллерена  $C_{36}$  для модели трубки (5,5), и фрагмент фуллерена  $C_{240}$  для модели трубки (10,10) (рис. 4).

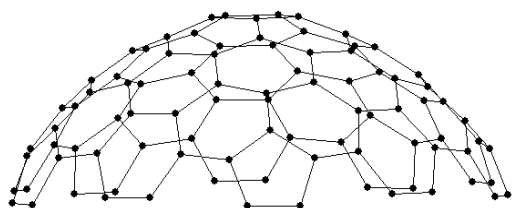


Рис. 4. Фрагмент фуллерена  $C_{240}(R=6,74)$

Расчет модулей упругости осуществляется по следующей схеме:

1. Проводится оптимизация структуры путем минимизации энергии по координатам атомов. Вычисляется полная энергия

нанотрубки в свободном состоянии. Полная энергия вычисляется методом сильной связи Харрисона в модификации Гудвина с параметризацией для углеродных нанокластеров [5].

Полная энергия рассчитывается по формуле

$$E = E_{\text{bond}} + E_{\text{rep}}, \quad (1)$$

где  $E_{\text{bond}}$  - энергия занятых электронных уровней,  $E_{\text{rep}}$  - феноменологическая энергия, учитывающая межэлектронное и межъядерное взаимодействия.

Феноменологическая энергия представляется суммой парных отталкивательных потенциалов

$$E_{\text{rep}} = \sum_{i < j} V_{\text{rep}}(|r_i - r_j|), \quad (2)$$

где  $i, j$  - номера взаимодействующих атомов;  $r_i, r_j$  - декартовы координаты. Функция  $V_{\text{rep}}$  определяется выражением

$$V_{\text{rep}}(\mathbf{r}) = p_5 \left( \frac{p_3}{r} \right)^{p_6} \exp \left\{ p_6 \left[ - \left( \frac{r}{p_2} \right)^{p_4} + \left( \frac{p_3}{p_2} \right)^{p_4} \right] \right\}. \quad (3)$$

Энергия зонной структуры определяется формулой

$$E_{\text{bond}} = 2 \sum_n \varepsilon_n, \quad (4)$$

где  $\varepsilon_n$  - энергия заполненного состояния с номером  $n$ , являющаяся собственным значением гамильтониана (множитель «2» учитывает спин электрона).

Межатомные матричные элементы гамильтониана определялись по формуле:

$$V_{ij\alpha}(\mathbf{r}) = V_{ij\alpha}^0 \left( \frac{p_3}{r} \right)^{p_1} \exp \left\{ p_1 \left[ - \left( \frac{r}{p_2} \right)^{p_4} + \left( \frac{p_3}{p_2} \right)^{p_4} \right] \right\}, \quad (5)$$

где  $r$  - расстояние между атомами;  $i, j$  - орбитальные моменты волновых функций;  $\alpha$  - индекс, указывающий тип связи ( $\sigma$  или  $\pi$ ).

Применяемые значения атомных термов  $\varepsilon_s, \varepsilon_p$ , равновесных интегралов перекрытия  $V_{\text{sss}}^0, V_{\text{sps}}^0, V_{\text{pps}}^0, V_{\text{ppp}}^0$  и параметры  $p_n$  для углеродных нанотрубок заимствованы из работы [5].

2. Расчет модуля Юнга. Длина модели нанотрубки увеличивается на 1% и фиксируется. По необходимым линейным параметрам снова оптимизируется геометрическая структура остова и вычисляется полная энергия деформированной модели нанотрубки.

Рассчитывается модуль Юнга:

$$Y = \frac{F}{S} \cdot \frac{L}{\Delta L}, \quad (6)$$

где  $F$  – деформирующая сила

$$F = \frac{2 \cdot \Delta E}{\Delta L}, \quad (7)$$

$\Delta E$  – изменение полной энергии нанотрубки,  $\Delta L$  – удлинение трубки.

Обычно модуль Юнга для углеродной нанотрубки рассчитывается с использованием площади кольца толщиной  $3.4 \text{ \AA}$  (расстояние между слоями в графите), лежащего в плоскости, перпендикулярной оси нанотрубки и содержащего периметр нанотрубки. Для нанотрубок малого радиуса (меньше  $1.7 \text{ \AA}$ ), которые исследуются в данной работе, это кольцо построить невозможно, но способ расчета мы используем тот же, считая, что использование площади кольца – это просто параметризация метода, а не использование реальной величины.

3. Расчет модуля кручения. Перед вычислением энергии каждый слой атомов каркаса закручивается вокруг продольной оси нанотрубки относительно основания (“нижний” ряд атомов) на некоторый угол пропорционально расстоянию до основания. После оптимизации геометрии вычисляется энергия кручения  $\Delta E$ . Принято, что ось нанотрубки совпадает с осью  $Z$ . Для расчета энергии фиксировались  $Z$ -координаты атомов нижнего конца нанотрубки, а  $Z$ -координаты атомов верхнего конца считались свободными. Так как нанотрубка расположена вдоль оси  $Z$ , то получается, что она как бы лежит на идеальной подложке, не оказывающей никакого воздействия на структуру и энергетический спектр нанотрубки. Положение каркаса трубки в пространстве определяется путем фиксирования трех дополнительных координат. Иначе нанотрубка будет бесконечно смещаться в плоскости  $XY$  и вращаться вокруг оси  $Z$  без изменения энергии. Все остальные координаты считались свободными.

Модуля кручения вычисляется по формуле

$$f = \frac{2\Delta E}{\varphi^2} \quad (8)$$

Здесь  $\varphi$  – угол поворота концов нанотрубки относительно друг друга,  $\Delta E$  – изменение полной энергии нанотрубки.

Рассмотрены трубки armchair разного радиуса и приблизительно одной длины. Геометрические характеристики УБНТ, значения модулей Юнга и кручения приведены в таблицах 1 и 2. В таблицах представлены: радиус ( $R$ ), длина ( $L$ ), энергия на атом ( $E_a$ ), энтальпия ( $\Delta H_f^\circ$ ), модуль Юнга ( $Y$ ) и модуль кручения ( $f$ ).

Таблица 1

Характеристика идеальных и бамбукоподобных нанотрубок

	armchair (10,10)	бамбукоподобные (10,10)	armchair (5,5)	бамбукоподобные (5,5)
	(640 атомов)	1 перемычка (690 атомов)	(320 атомов)	1 перемычка (320 атомов)
$R, \text{Å}$	6.74	6.74	3.37	3.37
$L, \text{Å}$	40.51	37.72	37.85	37.30
$E_a, \text{эВ}$	-43.166	-43.0306	-43.067	-42.803
$\Delta H_f^\circ, \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{атом}}$	6.829	9.942	9.095	15.159
$Y, \text{ТПа}$	2.251	2.593	2.308	1.958
		2 перемычки (740 атомов)		2 перемычки (310 атомов)
$R, \text{Å}$	6.74	6.74	3.37	3.37
$L, \text{Å}$	40.51	37.52	37.85	34.62
$E_a, \text{эВ}$	-43.166	-42.97	-43.067	-42.304

$\Delta H_f^\circ, \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{атом}}$	6.829	11.337	9.095	21.699
$Y, \text{ТПа}$	2.251	2.710	2.308	2.413
		3 перемычки (790 атомов)		3 перемычки (330 атомов)
$R, \text{Å}$	6.74	6.74	3.37	3.37
$L, \text{Å}$	40.51	39.61	37.85	35.86
$E_a, \text{эВ}$	-43.166	-42.879	-43.067	-42.519
$\Delta H_f^\circ, \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{атом}}$	6.829	13.421	9.095	26.655
$Y, \text{ТПа}$	2.251	2.862	2.308	3.067

Таблица 2

Значения модуля кручения нанотрубок (5,5) с различным количеством перемычек ( $R=0.674 \text{ нм}$ )

	$L, \text{Å}$	$f, \text{кэВ} \cdot \text{рад}^{-2}$
без перемычек	40.51	0.298
1 перемычка	37.72	0.306
2 перемычки	37.52	0.454
3 перемычки	39.61	0.535

Изменение модуля Юнга трубок с увеличением числа перемычек отображено на рис. 5 (кружками отмечена кривая модуля Юнга тонкой трубки диаметром  $7 \text{ Å}$ , треугольниками – кривая для трубки диаметром  $13.5 \text{ Å}$ ). Независимо от радиуса нанотрубки модуль Юнга увеличивается.

Характер изменения модуля кручения отображен графиком на рис. 6.

При увеличении количества перемычек модуль кручения возрастает. На рис. 7 представлена зависимость энергии на атом нанотрубок от количества перемычек в каркасе. Проводилось сравнение энергии на атом с аналогичным значением для фуллерена  $C_{60}$ , который является одним из самых стабильных нанокластеров. Его энергия на атом составляет  $-43 \text{ эВ}$ . Можно заключить, что наиболее стабильными из рассмотренных УБНТ являются УБНТ большего диаметра. На рис. 8 отображена зависимость энтальпии нанотрубок от количества перемычек, которая подтверждает, что УБНТ диаметром  $13.7 \text{ Å}$  являются наиболее стабильными нанокластерами.

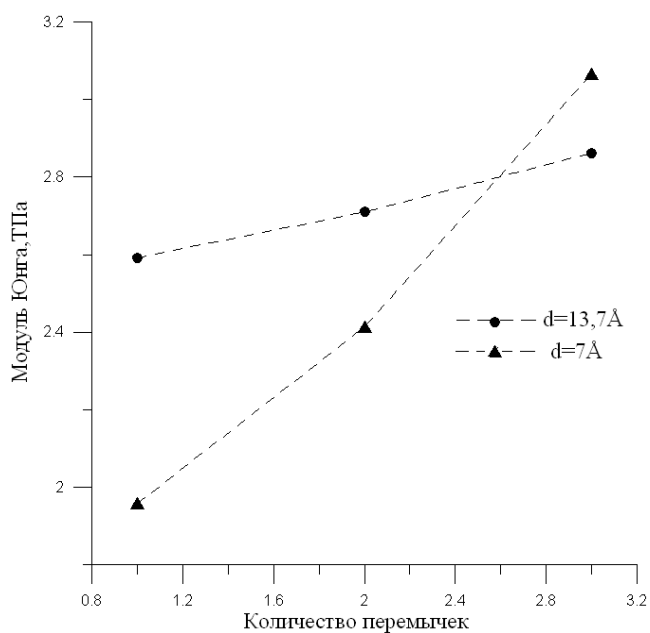


Рис. 5. Изменения модуля Юнга бамбукообразных нанотрубок с увеличением количества перемычек

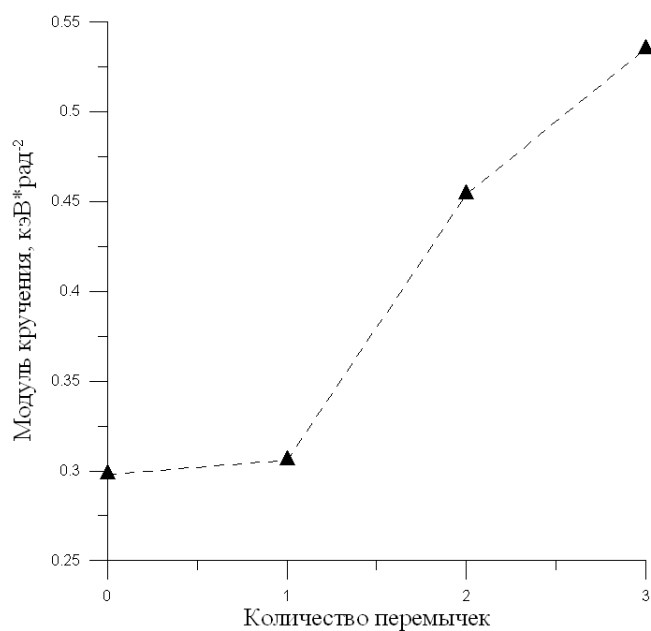


Рис. 6. Изменения модуля кручения бамбукообразных нанотрубок с увеличением количества перемычек

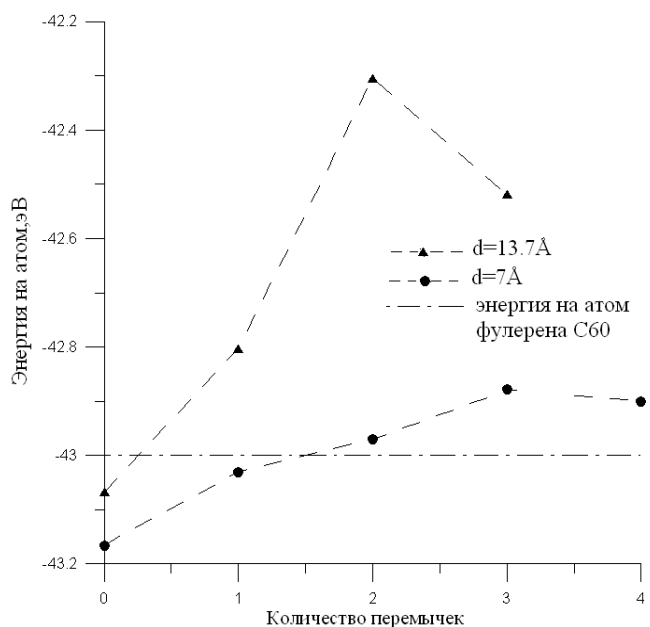


Рис. 7. Зависимость Eат от количества перемычек

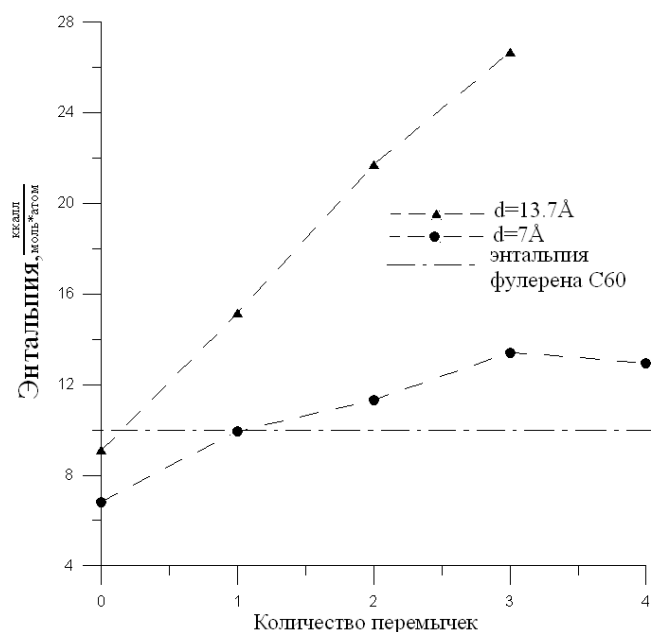


Рис. 8. Зависимость энтальпии от количества перемычек

Энтальпия молекулы (теплота образования)  $C_n$  рассчитывалась по формуле

$$\Delta H_f^0 = \Delta H_f^0(C) * n - E_{\text{атом}}, \quad (9)$$

где  $E_{\text{atom}}$  – энергия атомизации;  $\Delta H_f^\circ(\text{C})$  – теплота образования атома углерода, из эксперимента известно, что  $\Delta H_f^\circ(\text{C})=170,89 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ . Расчет энергии атомизации осуществляется по формуле

$$E_{\text{atom}} = E_c^* n - E_{\text{tot}} \quad (6)$$

где  $E_c$  – энергия атома углерода;  $E_{\text{tot}}$  – полная энергия молекулы.

Значения энтальпии и энергии на атом бамбукоподобных нанотрубок представлены в таблице 1.

В соответствие с целью работы, получены следующие результаты:

1. Бамбукоподобные нанотрубки диаметром 1 нм и больше стабильны.
2. Бамбукоподобные трубки превосходят трубки без перемычек по упругости в случае деформации растяжения и кручения. Модуль Юнга БУНТ составляет 2÷3 ТПа, в то время как модуль Юнга трубок без перемычек равен  $1.3_{+0.6}^{-0.4}$  ТПа [6]. Бамбукоподобные нанотрубки могут применяться там, где необходима повышенная механическая прочность.

---

Научный руководитель – к.ф.-м.н., доц. О.Е. Глухова

1. *Chen J., Li Y., Ma Y., Oin Y., Chang L.* Bamboo-like carbon nanotubes produced by pyrolysis of iron(II) phthalocyanine // *Carbon*. — 2001.—V. 39. —P. 1467-1475.

2. *Saito Y., Yoshikawa T.* Bamboo-shaped carbon tube filled partially with nickel // *J Cryst Growth*. — 1993.—V. 134.—№ 2.—P. 154-160.

3. *Kiselev N.A., Sloan J., Zakharov D.N., Kukovitskii E.F., Hutchison J.L., Hammer J., Kotosonov A.S.* Carbon nanotubes from polyethylene precursors: structure and structural changes caused by thermal and chemical treatment revealed by HREM // *Carbon*. — 1998.—V. 36.—№ 7.—P. 1149-1206.

4. *Xianbao W., Wenping H., Yunqi L., Chenfeng L., Yu X., Shuqin Z., Daoben Z., Liming D.* Formation of bamboo-shaped carbon filaments and dependence of their morphology on catalyst composition and reaction conditions // *Carbon*. — 2001. — V. 39. — P. 1533-1536.

5. *Глухова О.Е., Жбанов А.И.* Равновесное состояние нанокластеров  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{72}$  и локальные дефекты молекулярного остова // *ФТТ*. — 2003. — Т. 45. — № 1. — С. 180-186.

6. *Krishnan A., Dujardin E., Ebbesen T.W., Yianilos P.N. and Treacy M.M.G.* Young's modulus of single-walled nanotubes // *Phys. Rev.B*. — 1998. — V. 58. — № 20.— P. 14013-14019.