

Д. И. Кушель, мл. науч. сотрудник (ИТМО НАНБ); Л. И. Красовская, профессор

РАСЧЕТ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ ДИМЕРА УГЛЕРОДА В СТЕНКЕ ОДНОСЛОЙНОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ ТИПА (10, 10)

Classical molecular dynamic modeling based on the REBO potential was used for the investigation of the processes of the migration of carbon dimers in the wall of (10, 10) carbon nanotube in the range of temperatures of 1500–3250 K. The modeling showed that it was very hard for dimer to incorporate into the structure of carbon nanotube at the given temperatures and dimer connected with nanotube was able only to migrate along surface of the nanotube. The migration had the character of quick transitions among four types of relatively long-dwelling metastable states. The rate constants of these processes were approximated with the Arrhenius equation and the parameters of the equation were calculated by means of least-squares method.

Введение. Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) обладают уникальными физико-химическими свойствами и являются перспективными для широкого применения [1, 2]. В последние годы достигнуты значительные успехи на пути выращивания ОУНТ при постоянном контроле за их размером и структурой, однако уровень такого контроля все еще не достаточен для того, чтобы широко использовать нанотрубки в промышленности. Затруднения во многом вызваны плохим пониманием механизмов и внутренних законов роста углеродных наноструктур, в связи с чем знания о процессах их синтеза носят во многом эмпирический, рецептурный характер.

Предложены различные схемы, в которых рассматривается рост нанотрубок как с открытым, так и с закрытым концом [3–7]. Можно предположить, что при синтезе нанотрубок в условиях электродугового разряда, их рост происходит в результате присоединения к ним преобладающих в плазме разряда низкомолекулярных углеродных компонентов – мономеров, димеров и тримеров углерода. Присоединение может происходить к кромке (особенно в случае роста с открытым концом) или к боковой стенке нанотрубки. Углеродные частицы, присоединившиеся к боковой стенке, могут либо встраиваться в структуру нанотрубки с образованием дефекта, либо мигрировать к кромке нанотрубки и там достраивать ее регулярную структуру. Понимание механизмов и кинетики этих процессов очень важно для создания отсутствующей в настоящее время детальной модели роста углеродных нанотрубок.

В данной работе с помощью методов молекулярной динамики исследованы процессы диффузии димера углерода (C_2) в стенке углеродной нанотрубки, обусловленные тепловым движением атомов, выявлены их особенности и предложена кинетическая модель, в рамках которой рассчитаны константы скоростей данных процессов. Аналогичные исследования для мономеров углерода проведены в работе [8].

Методика работы. В качестве начальной структуры использовалась armchair нанотрубка с индексами (10,10), закрытая двумя полуфуллереновыми шапками и состоящая из 960 атомов. Димер углерода располагался посередине нанотрубки (с внешней стороны), образуя ковалентную связь с одним из ее атомов (рис. 1).

Перед выполнением расчетов задавали температуру системы, координаты всех атомов нанотрубки, включая атомы димера, и значения скоростей атомов.

Для задания начальных значений скоростей выбрано распределение Максвелла. Затем выполнялось численное интегрирование уравнений движения атомов системы при условии, что ее температура постоянна.

Численное интегрирование уравнений движения атомов системы осуществлялось по алгоритму Верле [9]:

$$\vec{r}_{i+1} = 2\vec{r}_i - \vec{r}_{i-1} + \vec{F}_i \Delta t^2, \quad (1)$$

где \vec{r}_{i+1} , \vec{r}_{i-1} , \vec{r}_i – радиус-векторы атомов на $i+1$, $i-1$ и i -м шаге моделирования; \vec{F}_i – суммарная сила, действующая на атом со стороны остальных частиц на i -м шаге моделирования; Δt – временной шаг, равный 0,5 фс.

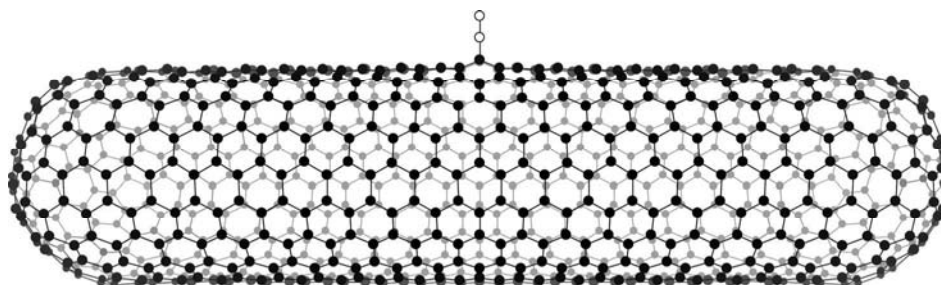


Рис. 1. Исходная конфигурация нанотрубки с присоединенным димером углерода

Расчет динамики системы осуществлялся для начальных температур в диапазоне 1500–3250 К (соответствующим условиям электродугового синтеза нанотрубок) с шагом 250 К. Для соблюдения при расчетах условия постоянства температуры, определявшейся по средней кинетической энергии системы, использовалась корректировочная процедура ренормализации скоростей атомов. Условием прекращения расчета было приближение димера к концу нанотрубки.

В качестве потенциала, описывающего межатомные взаимодействия, взят потенциал REBO [10] с изменениями в параметризации, предложенными в источнике [11].

В вычислительной программе было предусмотрено фиксирование состояний системы в моменты времени, соответствующие разрыву или образованию связей. Согласно принятой аппроксимации для потенциальной функции предельная длина связи C–C равна 2 Å. Анализ последовательностей зафиксированных состояний выполнялся с помощью специально разработанной подпрограммы, включающей визуализацию и распознавание промежуточных структур.

Результаты и их обсуждение. Результаты расчетов показали, что в системе преобладает колебательный характер движения атомов с кратковременным (менее 1 пс) нарушением структуры решетки нанотрубки.

При температурах расчетов (1500–3250 К) сохранялась регулярная структура нанотрубки с присоединенным димером, испытывающим стохастические перемещения, которые можно интерпретировать как прыжки димера с коротким временем перехода и относительно долгоживущими метастабильными состояниями, в которых димер углерода расположен так, как это показано на рис. 2.

Всего было выделено четыре основных типа метастабильных состояний: *M* – когда один (и только один) атом димера связан ковалентной связью с одним атомом нанотрубки; *T* и *L* – когда один атом димера связан ковалентными связями с двумя соседними атомами нанотрубки, в свою очередь, связанными соответственно поперечной (относительно оси нанотрубки) или

продольной ковалентной связью; *D* – когда оба атома димера углерода связаны ковалентными связями с несмежными атомами нанотрубки. Между этими метастабильными состояниями можно выделить шесть типов переходов – *MT*, *TM*, *ML*, *LM*, *MD*, *DM*. Первая буква в названии типа перехода обозначает метастабильное состояние, из которого происходит переход, вторая – метастабильное состояние, в которое осуществляется переход.

Переходы типа *TM*, *LM* и *DM* можно представить как происходящие из-за разрыва одной из ковалентных связей, соединяющих димер углерода с атомами нанотрубки, а переходы типа *MT*, *ML* и *MD* как обратные к ним, т. е. реализующиеся благодаря образованию дополнительной ковалентной связи с одним из атомов нанотрубки.

Совокупность определенных по расчетам значений τ для промежутков времени между переходами может быть подразделена на шесть подгрупп в соответствии с шестью типами происходящих переходов $ab \in \{MT, TM, ML, LM, MD, DM\}$. Для каждой из подгрупп можно найти среднее значение $\bar{\tau}_{ab}$:

$$\bar{\tau}_{ab} = \frac{\sum_{i=1}^{N_a} \tau_i}{N_{ab}}, \quad (2)$$

где N_a – общее число переходов всех возможных типов из данного метастабильного состояния a ; N_{ab} – число переходов, относящихся к данной подгруппе ab .

Величина $\bar{\tau}_{ab}$ – среднее время жизни системы с определенным начальным состоянием (положением димера) по отношению к данному типу перехода (например, состояния *M* относительно перехода *ML*). Величина $1/\bar{\tau}_{ab}$ дает число переходов данного типа в единицу времени, рассчитанное для одного исходного метастабильного состояния, и является константой скорости для данного типа перехода:

$$k_{ab} = \frac{1}{\bar{\tau}_{ab}}. \quad (3)$$

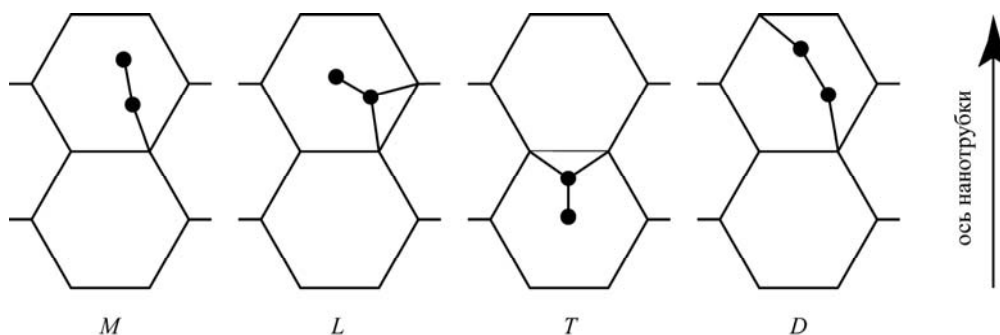


Рис. 2. Основные метастабильные состояния димера углерода, мигрирующего в стенке нанотрубки

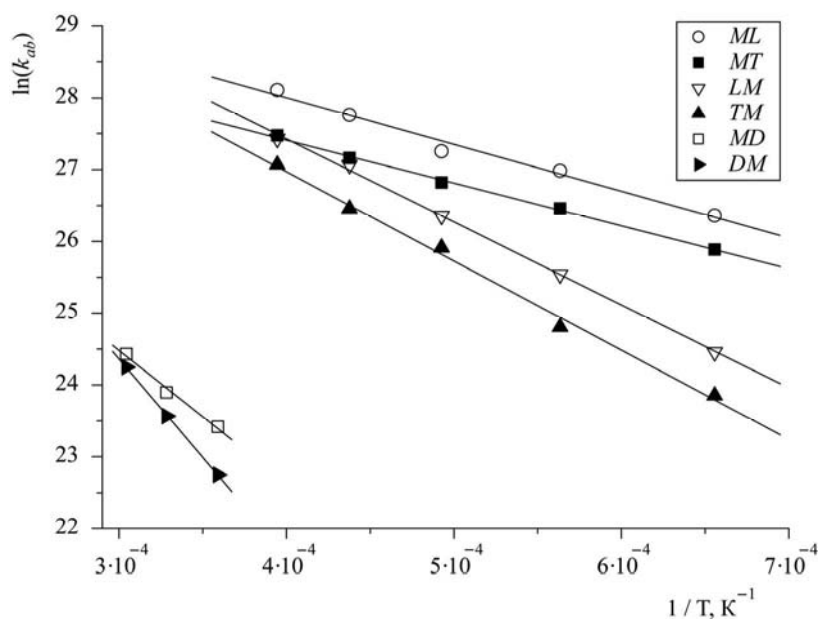


Рис. 3. Зависимость констант скоростей переходов между метастабильными состояниями димера углерода, диффундирующего в стенке углеродной нанотрубки типа (10, 10), от обратной температуры нанотрубки $1/T$. Различные типы значков соответствуют различным типам переходов

Скорости переходов и соответственно константы скорости зависят от температуры. Температурная зависимость констант скоростей переходов представлена на рис. 3.

Полученные данные с использованием метода наименьших квадратов были аппроксимированы выражениями типа уравнения Аррениуса:

$$k = A e^{-\frac{E}{k_B T}}, \quad (4)$$

где A и E – постоянные параметры, значения которых для шести типов переходов приведены в таблице; k_B – постоянная Больцмана; T – температура.

Таблица

Параметры уравнения Аррениуса для констант скоростей переходов димера углерода между метастабильными состояниями в углеродной нанотрубке

Тип перехода	ML	MT	MD	LM	TM	DM
$A \cdot 10^{-13}, \text{с}^{-1}$	1,964	0,8702	1,09	8,306	7,425	14,1
$E, \text{эВ}$	0,5614	0,5139	1,59	0,9961	1,070	2,36

Можно видеть, что главную роль в миграции димера углерода играют переходы типа ML , LM , TM и MT . Переходы типа MD , наоборот, тормозят диффузию димера, так как приводят к возникновению долгоживущего метастабильного состояния D , в котором миграция как бы приостанавливается (так, при температуре 2750 К на один переход типа MD приходится несколько сотен переходов ML и MT , од-

нако димер в состоянии D проводит 45% времени диффузии).

Необходимо упомянуть некоторые допущения и приближения, сделанные в данной работе, обусловленные ограниченностью вычислительных ресурсов. При диффузии димера в стенке углеродной нанотрубки можно наблюдать небольшое количество (не более 1–2%) переходов типа LL , LT и TL , которые идут через короткоживущие промежуточные состояния, отличные от метастабильного состояния M . Данные переходы трактовались как пары переходов $LM - ML$, $LM - MT$ и $TM - ML$, а время жизни промежуточного состояния – как время жизни состояния M относительно соответствующего типа перехода.

В ходе моделирования наблюдались также переходы типа TD и LD , DT и DL (в соотношении приблизительно 1 : 10 с переходами типа MD и DM при температуре 3000 К). К сожалению, их малая частота в сочетании с упомянутой выше ограниченностью вычислительных возможностей не позволили заключить данные в статистику, достаточную для расчета констант скоростей таких переходов. Поэтому для учета их влияния на кинетику миграции димера они регистрировались как переходы типа MD и DM соответственно. Таким образом, константы скорости переходов типа MD , рассчитанные по данным, приведенным в таблице, будут несколько завышенными, тем самым точнее отражая частоту возникновения метастабильного состояния типа D при диффузии димера в стенке углеродной нанотрубки.

Следует отметить, что при моделировании не наблюдалось встраивания димера в стенку

нанотрубки с образованием структурного дефекта, как об этом сообщалось в работе [12]. Можно предположить, что такое расхождение вызвано тем, что авторы [12] использовали при расчетах редуцированный потенциал Бреннера [13], характер упрощений в котором заметно ухудшает описание радикальных углеродных групп, что, в частности, проявляется в существенном снижении кинетических барьеров при моделировании многих реакций.

Заключение. Таким образом, в данной работе методом молекулярной динамики исследованы процессы миграции димера углерода в стенке углеродной нанотрубки. Установлено, что миграция носит характер быстрых переходов между относительно долгоживущими метастабильными состояниями, рассчитаны константы скоростей данных процессов.

Литература

1. Елецкий, А. В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства / А. В. Елецкий // УФН. – 2002. – Т. 172, № 4. – С. 401–438.
2. Baughman, R. H. Carbon nanotubes – the route toward applications / R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. Heer // Science. – 2002. – Vol. 297. – P. 787–792.
3. Lee, Y. H. Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes: an *ab initio* study / Y. H. Lee, S. G. Kim, D. Tománek // Phys. Rev. Lett. – 1997. – Vol. 78. – P. 2393–2396.
4. Louchev, O. A. Morphological stabilization, destabilization, and open-end closure during carbon nanotube growth mediated by surface diffusion / O. A. Louchev, Y. Sato, H. Kanda // Phys. Rev. E. – 2002. – Vol. 66. – P. 011601(17).
5. Root-growth mechanism for single-wall carbon nanotubes / J. Gavillet [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2001. – Vol. 87. – P. 2755041–2755044.
6. Nucleation of single-walled carbon nanotubes / X. Fan [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2003. – Vol. 90. – P. 145501(14).
7. Harris, P. J. F. Solid state growth mechanisms for carbon nanotubes / P. J. F. Harris // Carbon. – 2007. – Vol. 45. – P. 229–239.
8. Britch, M. A. Kinetic model of the interstitial defect dynamics in a carbon nanotube wall structure / M. A. Britch // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 72. – P. 085428(5).
9. Verlet, L. Computer «experiments» on classical fluids. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules / L. Verlet // Phys. Rev. – 1967. – Vol. 159. – P. 98–103.
10. A second generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons / D. W. Brenner [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – Vol. 14. – P. 783–802.
11. Кушель, Д. И. Моделирование процессов взаимодействия атомов углерода с углеродными нанотрубками / Д. И. Кушель // Молодежь в науке – 2007: прил. к журн. Вес. НАН Беларуси. – 2008. – Ч. 3. – С. 147–151.
12. Growth and defect formation of single-wall carbon nanotubes / Y. Xia [et al.] // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61. – P. 11088–11092.
13. Yamaguchi, Y. Molecular dynamics simulation of the fullerene formation process / Y. Yamaguchi, S. Maruyama // Chem. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 286. – P. 336–342.