

Л. И. Красовская, профессор; М. А. Брич, ст. науч. сотрудник (ИТМО НАН Беларуси)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ЧАСТИЦАХ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

The model describing interactions in the system of carbon and nickel atoms has been considered. The process of formation of carbon nanostructures on a surface of the nickel catalytic particle has been considered by means of the molecular dynamics modeling. The results of modeling have shown that the dominant process in the system under the typical to the chemical vapor deposition synthesis conditions is a migration of the carbon atoms at the crystal surface.

Введение. Совершенствование технологий синтеза углеродных наноматериалов требует понимания механизмов их зарождения и роста.

Ввиду трудностей экспериментального исследования этих механизмов развиваются теоретические методы их исследования, в частности метод молекулярной динамики, основанный на численном интегрировании уравнений движения совокупности атомов, составляющих систему. Особенно сложным является моделирование стадии зарождения наноструктур.

При синтезе углеродных наноматериалов часто используются катализаторы, в частности никель [1–3], поэтому для моделирования необходимо привлечение потенциалов взаимодействия как между атомами углерода, так и между атомами углерода и катализатора и между атомами катализатора.

Целью данной работы являлась разработка и апробация молекулярно-динамической модели зарождения углеродных наноструктур на поверхности кристаллического никеля в качестве катализатора.

Методика работы. Моделирование проводили методом молекулярной динамики, основанном на интегрировании системы уравнений Ньютона для атомов с массой

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial x}, \quad (1)$$

где $x(t)$ – многомерный вектор координат всех атомов, $U(x)$ – потенциальная энергия системы атомов как функция их координат, t – время.

Для реализации метода применительно к системам, состоящим из атомов углерода и никеля, необходимо задать конкретный вид потенциалов межатомного взаимодействия углерод – углерод, углерод – никель, никель – никель.

Для описания связей С – С нами использована аппроксимация для функции $U(x)$, рекомендованная Бреннером [4] и построенная таким образом, чтобы удовлетворять экспериментальным значениям энергий связи и упругих

свойств алмаза, графита и широкого спектра углеводородов.

Полная энергия системы U представляется в виде суммы энергий связи для всех пар атомов

$$U = \sum_i \sum_{j>i} [V_R(r_{ij}) - B_{ij}^* V_A(r_{ij})], \quad (2)$$

где $V_R(r)$ и $V_A(r)$ – экспоненциальные функции типа потенциала Морзе:

$$V_R(r) = f(r) \frac{D_e}{S-1} \exp\{-\beta\sqrt{2S}(r-R_e)\}, \quad (3)$$

$$V_A(r) = f(r) \frac{D_e S}{S-1} \exp\{-\beta\sqrt{2/S}(r-R_e)\}, \quad (4)$$

$$f(r) = \begin{cases} 1 & (r < R_1) \\ \frac{1}{2} \left(1 + \cos \frac{r-R_1}{R_2-R_1} \right) & (R_1 < r < R_2) \\ 0 & (r > R_2) \end{cases}, \quad (5)$$

r_{ij} – расстояние между i -м и j -м атомами, суммирование выполняется по всем парам атомов; B^* – функция специального вида, введенная для учета тройных взаимодействий и воспроизведения правильных значений валентных углов:

$$B_{ij}^* = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2}, \quad (6)$$

$$B_{ij} = b_{ij}^\delta, \quad (7)$$

$$b_{ij} = 1 + \sum_{k(\neq i, j)} [G(\theta_{ijk}) f(r_{ik})], \quad (8)$$

$$G(\theta) = a_0 \left(1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} + \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos \theta)^2} \right). \quad (9)$$

Особенность эмпирических методов – наличие в расчетных формулах подгоночных параметров. Автором [4] рекомендованы следующие значения для параметров в выражениях (3)–(9): $D_e = 6,325$ эВ, $S = 1,29$, $\beta = 1,5$ 1/Å, $R_e = 1,315$ Å, $R_1 = 1,7$ Å, $R_2 = 2,0$ Å, $\delta = -0,80469$, $a_0 = 0,011304$, $c_0 = 19$, $d_0 = 2,5$.

Представленная выше модель использовалась нами ранее применительно к исследова-

нию взаимодействия атомов и димеров углерода с нанотрубками [5, 6], динамики дефекта в структуре углеродной нанотрубки [7], нагрева нанотрубки [8] и для решения ряда других задач.

При описании связей Ni – Ni нами для U , V_R , V_A и $f(r)$ использованы такие же аппроксимации, что и для C – C связей, представленные уравнениями (2)–(5), а значения B^* , D_e и R_e вычислялись по формулам (10)–(15), предложенным авторами [9], а именно:

$$B^* = b_{\text{CNi}}^\delta, \quad (10)$$

$$b_{\text{CNi}} = 1 + bN^C, \quad (11)$$

$$N^C = \sum_{\text{carbon } k(\neq j)} f(r_{ik}), \quad (12)$$

$$D_e(N_{ij}) = D_{e1} + D_{e2} \exp(-C_D N_{ij}), \quad (13)$$

$$R_e(N_{ij}) = R_{e1} - R_{e2} \exp(-C_R N_{ij}), \quad (14)$$

$$N_{ij} = (N_i^M + N_j^M) / 2, \quad N_i^M = \sum_{\text{metal } k(\neq j)} f(r_{ik}), \quad (15)$$

где i, j, k – индексы, нумерующие атомы рассматриваемой системы.

Подгоночные параметры имеют следующие значения [9]: $S = 1,3$; $\beta = 1,55 \text{ 1/\AA}$; $D_{e1} = 0,74 \text{ эВ}$; $D_{e2} = 1,423 \text{ эВ}$; $C_D = 0,365$; $R_{e1} = 2,52 \text{ \AA}$; $R_{e2} = 0,304 \text{ \AA}$; $C_R = 0,2$; $R_1 = 2,7 \text{ \AA}$; $R_2 = 3,2 \text{ \AA}$; $b = 0,033$; $\delta = -0,8$.

Для описания Ni – C связей за основу нами взяты также аппроксимации, предложенные в [9], однако, как показали соответствующие расчеты, их непосредственное использование приводит к неверным результатам.

Недостатки аппроксимации [9] частично исправлены теми же авторами в работе [10], однако без указания зависимости параметров связей от координационных чисел атомов. Поэтому нами приняты дополнительные корректировки: 1) для учета ослабления связи между атомами углерода, имеющего место при растворении углерода в никеле, введена зависимость b_{ij} от числа атомов металла, связанных с i -м атомом углерода:

$$b_{ij} = 1 + \sum_{k(\neq i,j)} [G(\theta_{ijk})f(r_{ik})] + \gamma_{CC}(N_i^M)^4, \quad (16)$$

2) учтена зависимость энергии связи Ni – C от насыщенности валентных связей атома углерода:

$$b_{\text{CNi}} = 1 + bN^C + \gamma_{\text{CNi}}N_C^C, \quad (17)$$

$$N_C^C = \sum_{\text{carbon } k} f(r_{jk}), \quad (18)$$

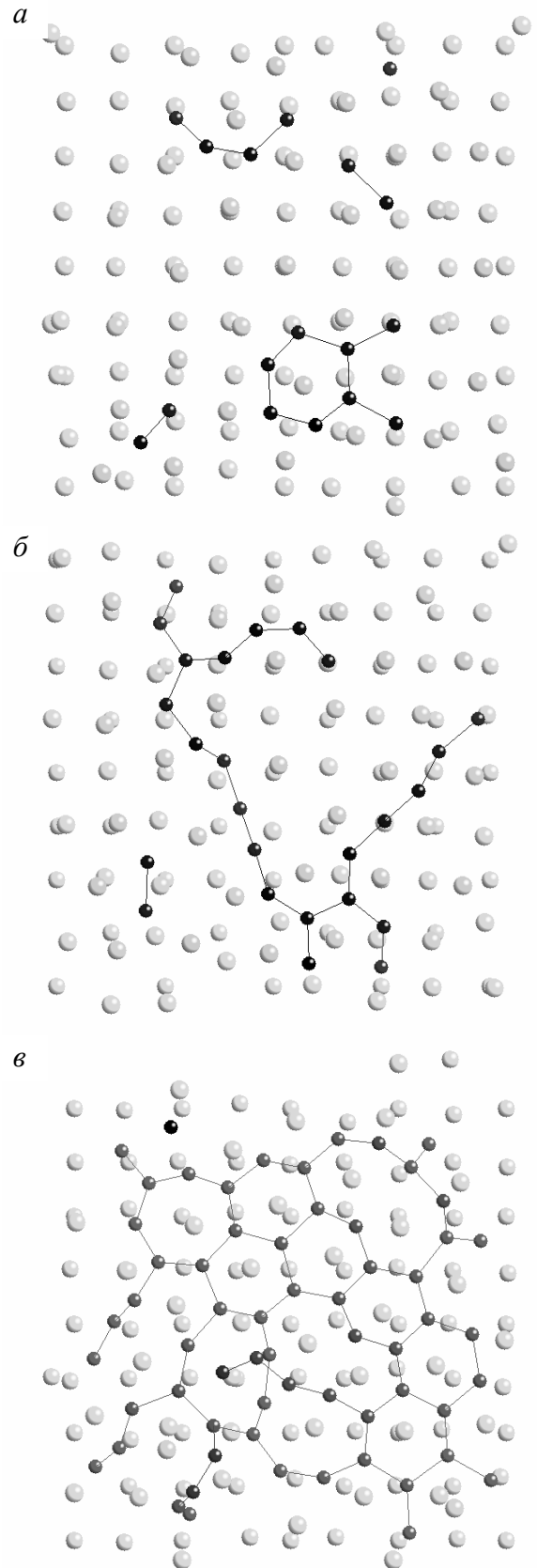


Рисунок. Различные стадии формирования углеродных структур на поверхности кристалла никеля: а – небольшие кластеры; б – разветвленные цепочки; в – графеноподобные структуры. Светлые шары – атомы никеля, темные – атомы углерода

Результаты. С использованием представленной модели рассмотрена следующая задача: к поверхности нанокристалла никеля (50 атомов) при температуре 300 К поступают с постоянной скоростью (~1 атом в пикосекунду) атомы углерода, являющиеся, например, продуктами разложения молекул углеводорода (сама реакция разложения не рассматривалась и наличие атомов водорода не учитывалось). Расчет прекращался при полном заполнении поверхности кристалла атомами углерода.

Установлено, что доминирующий вклад в изменение состояния системы вносит миграция атомов углерода по поверхности кристалла никеля. Изредка происходит внедрение атомов углерода в подповерхностный слой кристалла. При сближении атомов углерода между ними образуются прочные ковалентные связи, в результате чего формируются растущие двумерные углеродные кластеры (рисунок, *а*, 20 пс). По мере увеличения числа атомов образуются разветвленные цепочки (рисунок, *б*, 50 пс), которые, перестраиваясь и объединяясь, формируют графеноподобные структуры (рисунок, *в*, 200 пс), включающие многоугольники с различным числом сторон. Постепенно в этих структурах начинают преобладать гексагоны, как наиболее устойчивые.

Заключение. Разработана молекулярно-динамическая модель для описания взаимодействий в системах, состоящих из атомов углерода и никеля. Пробные расчеты с использованием разработанной модели показали, что при поступлении атомов углерода к поверхности никеля имеет место тенденция к формированию на ней регулярной наноструктуры.

В дальнейшем следует провести серии расчетов и выполнить расширенный анализ возможных типов образующихся структур и скорости их образования в зависимости от внешних условий.

Литература

1. Ebbesen, T. W. Large-scale synthesis of carbon nanotubes / T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan // *Nature*. – 1992. – Vol. 358. – P. 220–222.
2. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene / R. T. K. Baker [et al.] // *J. Catal.* – 1972. – Vol. 26. – P. 51–62.
3. Rostrup-Nielsen, J. R. Equilibria of decomposition reactions of carbon monoxide and methane over nickel catalysts / J. R. Rostrup-Nielsen // *J. Catal.* – 1972. – Vol. 27. – P. 343–356.
4. Brenner, D. W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films / D. W. Brenner // *Phys. Rev. B*. – 1990. – Vol. 42. – P. 9458–9471.
5. Evaluation of the effective cross sections and reaction rates for carbon atom – nanotube interactions / M. A. Britch [et al.] // *Carbon*. – 2007. – Vol. 45. – P. 471–476.
6. Britch, M. A. Dynamics of the interaction of carbon plasma components with single-wall nanotubes / M. A. Britch, L. I. Krasovskaya, D. I. Kushel // *V International Conference Plasma physics and plasma technology*. – Minsk, 2006. – Vol. 2. – P. 691–693.
7. 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.
8. Britch, M. A. Thermal aspect of the carbon nanotube-based nanoelectronic components / M. A. Britch, K. V. Dobrego, L. I. Krasovskaya // *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures*. – 2007. – P. 578–580.
9. Yamaguchi, Y. A molecular dynamics study on the formation of metallofullerene. / Y. Yamaguchi, S. A. Maruyama // *Eur. Phys. J.* – 1999. – Vol. 9. – P. 385–388.
10. Shibuta, Y. Molecular dynamics simulation of formation process of single-walled carbon nanotubes by CCVD method / Y. Shibuta, S. Maruyama // *Chem. Phys. Letters*. – 2003. – Vol. 382. – P. 381–386.