

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

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ МЕЖДОУЗЕЛЬНЫХ ДЕФЕКТОВ В СТЕНКАХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Molecular dynamic modeling was used for the investigation of the dynamics of interstitial defects in the walls of single-walled carbon nanotubes. Three main types of the transitions of the defects were revealed and kinetic constants for these transitions were calculated.

При формировании нанотрубок в результате их столкновений с низкомолекулярными углеродными компонентами реакционной среды возможно появление «избыточных» углеродных атомов в стенках нанотрубки. В дальнейшем междоузельные дефекты могут трансформироваться. Практически желательной является трансформация с достраиванием регулярной структуры нанотрубки и крайне нежелательной – с накоплением дефектов и образованием сажи. Использование методов молекулярной динамики дает возможность теоретического исследования эволюции структурных дефектов углеродных нанотрубок.

Молекулярно-динамическое моделирование базируется на интегрировании уравнений движения для совокупности частиц, образующих исследуемую систему:

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

$$t = 0: x = x_0; \frac{dx}{dt} = v_0, \quad (2)$$

где $x(t)$ – многомерный вектор координат всех атомов; $U(x)$ – потенциальная энергия системы атомов как функция их координат; m – масса атома углерода; t – время; x_0, v_0 – начальные значения координат и скоростей атомов.

Выбор функции для потенциальной энергии является определяющим фактором точности и адекватности молекулярно-динамических расчетов. В данной работе использован потенциал Терсофа – Бреннера [1], получивший широкое распространение для описания ковалентных связей между атомами углерода и достаточно хорошо описывающий структуру и свойства графита, алмаза и многих углеводородных молекул. Потенциальная энергия U системы выражается как сумма энергий связи всех пар атомов, составляющих систему:

$$U = \sum_i \sum_{j>i} [V_R(r_{ij}) - B_{ij}^* V_A(r_{ij})], \quad (3)$$

где r_{ij} – расстояние между i -м и j -м атомами; $V_R(r)$ и $V_A(r)$ – экспоненциальные функции

типа потенциала Морзе, описывающие притяжения и отталкивания между атомами; B_{ij}^* – функция, выражающая зависимость энергии связи между атомами i и j от углов Θ_{ijk} между связью $i-j$ и всеми соседними связями $i-k, j-k$.

В данной работе исследована эволюция междоузельного дефекта в стенке углеродной нанотрубки, обусловленная тепловым движением атомов. В качестве начальной структуры использовалась armchair нанотрубка с индексами (5, 5), закрытая двумя полуфуллереновыми шапками. «Избыточный» атом углерода располагался посередине нанотрубки, образуя дефект типа «междоузлие». Развертка поверхности стенки нанотрубки в начальный момент времени представлена на рис. 1.

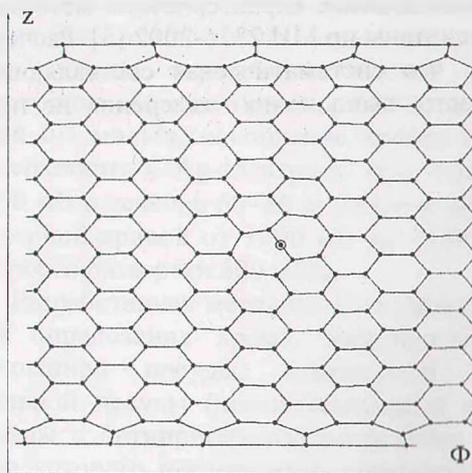


Рис. 1. Исходная конфигурация нанотрубки с дефектом в цилиндрических координатах с осью z , совпадающей с осью нанотрубки

Перед выполнением расчетов задавали температуру системы, координаты всех атомов нанотрубки, включая атом дефекта (в средней части нанотрубки), и значения скоростей атомов. Для задания начальных значений компонент скоростей в декартовых координатах было выбрано распределение Максвелла. Затем выполняли численное интегрирование уравнений движения атомов системы при условии постоянства ее температуры.

Расчет динамики системы осуществлялся для начальных температур в диапазоне 2000–3000 К (соответствующих условиям электродугового синтеза нанотрубок) с шагом 200 К. Для соблюдения при расчетах условия постоянства температуры, определявшейся по средней кинетической энергии системы, использовалась корректировочная процедура ренормализации скоростей атомов.

Результаты расчетов показали, что в системе преобладает колебательный характер движения атомов с кратковременным (менее 1 пс) нарушением структуры решетки нанотрубки. Более длительные нарушения структуры, не относящиеся к начальному дефекту, трактовались как образование дополнительного дефекта и являлись условием окончания расчета. Вторым условием прекращения расчета было приближение дефекта к концу нанотрубки.

В вычислительной программе предусмотрено фиксирование состояний системы в моменты времени, соответствующие разрыву или образованию связей. Согласно принятой аппроксимации для потенциальной функции $U(x)$, предельная длина связи С-С равна 2 Å.

Анализ последовательностей зафиксированных состояний выполнялся с помощью специально разработанной подпрограммы, включавшей визуализацию промежуточных структур. Установлено, что поведение системы зависит от ее температуры. При температурах выше 2400 К флуктуации структуры, вызываемые тепловым движением, приводят к возникновению новых дефектов. При температурах 2400 К и ниже, согласно расчетам, сохраняется регулярная структура нанотрубки с одним дефектом, испытывающим стохастические перемещения.

Эти перемещения можно интерпретировать как прыжки дефекта с коротким временем перехода и относительно долгоживущими метастабильными состояниями, в которых дополни-

тельный атом расположен на одной из сторон шестиугольника. Последовательности фиксируемых в расчетах состояний, реализующихся при температурах менее 2400 К, соответствуют трем основным типам перемещения дефектов, представленным на рис. 2.

Тип переходов TL объединяет переходы состояния системы с дефектом, расположенным на поперечной (относительно оси трубки) связи (состояние T), к состоянию системы с дефектом, расположенным на продольной связи (состояние L). Обозначения T и L соответствуют сокращениям английских слов transversal (поперечный) и longitudinal (продольный). Тип переходов LT объединяет переходы в обратном направлении. Тип переходов LL объединяет переходы состояния системы с дефектом, расположенным на продольной связи, к состоянию системы с дефектом, расположенным на соседней продольной связи.

Совокупность определенных по расчетам значений τ для промежутков времени между прыжками дефектов может быть подразделена на три подгруппы в соответствии с тремя типами происходящих переходов (LT , TL , LL). Для каждой из подгрупп можно найти среднее значение τ :

$$\bar{\tau} = \frac{\sum_{i=1}^N \tau_i}{N}, \quad (4)$$

где N – общее число переходов в данной подгруппе.

Величина $\bar{\tau}$ – среднее время жизни системы с определенным начальным состоянием (положением дефекта) по отношению к данному типу перехода (например, состояния L относительно перехода LT). Скорости переходов дефектов и соответственно величины переходов зависят от температуры. Температурная зависимость среднего времени жизни метастабильных состояний с фиксированным положением дефекта по отношению к трем возможным типам переходов дефекта представлена на рис. 3.

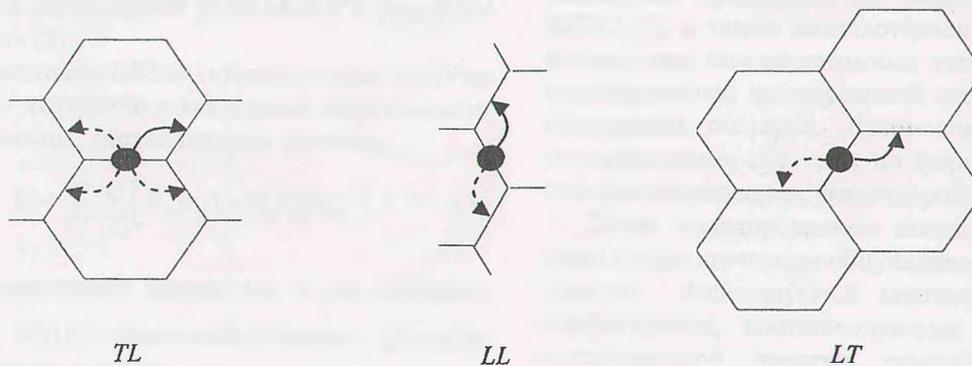


Рис. 2. Основные типы переходов междуузельного дефекта

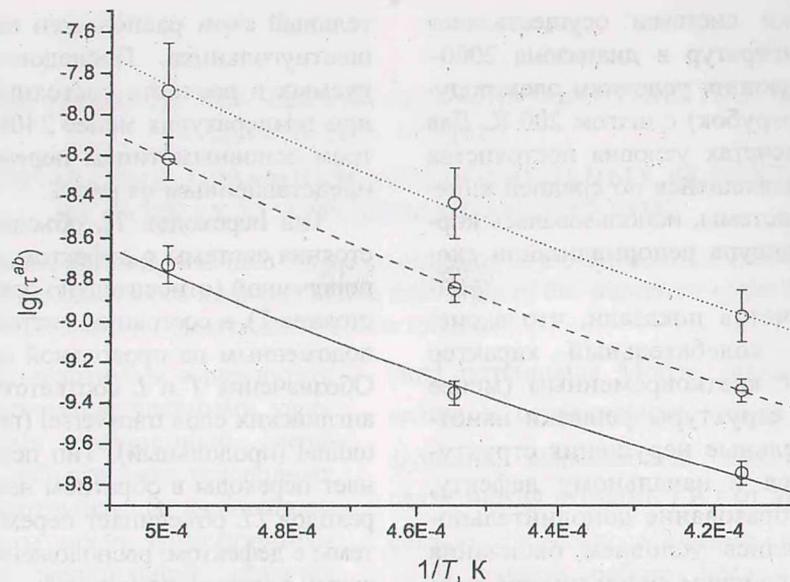


Рис. 3. Температурные зависимости среднего времени жизни состояния с определенным положением дефекта: сплошная линия – относительно перехода LT ; штриховая линия – перехода TL ; пунктирная линия – перехода LL

Величина $1/\bar{\tau}$ дает число переходов данного типа в единицу времени, которая рассчитывается для одного исходного междоузельного дефекта. Можно считать эту величину константой скорости для данного типа перехода:

$$k^{ab} = \frac{1}{\tau^{ab}}, \quad (4)$$

где ab – обобщенное обозначение типа перехода (LT, TL, LL).

Полученные данные, показанные на рис. 3, были аппроксимированы выражениями вида:

$$k = Ae^{-\frac{E}{k_B T}}, \quad (5)$$

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

Таблица

Параметры уравнения Аррениуса для констант скоростей переходов дефектов в углеродной нанотрубке

Тип перехода	LT	TL	LL
$A \cdot 10^{-14}, \text{c}^{-1}$	7,50	9,19	2,61
$E, \text{эВ}$	2,4	2,7	2,6

В формальной кинетике параметр E в уравнении (5), называемом уравнением Аррениуса, трактуется как энергия активации реакции.

При исследованных температурах значения констант скорости соотносятся как $k_{LL} < k_{TL} < k_{LT}$. Можно отметить близость значений параметра E для рассмотренных типов переходов.

Литература

1. Brenner D. W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films // Phys. Rev. B. – 1990. – V. 42. – P. 9458–9471.