

Л. И. Красовская, профессор; Д. И. Кушель, аспирант

### ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ В ПРОЦЕССАХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

The molecular dynamics modeling consists in the integration of Newton's equations of motion for all atoms in the system. The comparing testing of the Tersoff – Brenner potential function and the EDIP potential function was made for modeling of some carbon objects (diamond, graphite, C<sub>2</sub>, carbon chain, cube, fullerene C<sub>60</sub>, nanotube C<sub>80</sub>). Binding energies and lengths were calculated. The comparison of the results with experiment and quantum mechanics calculations has shown that there is no any evident preference of some potential function against the other.

Углеродные наноматериалы обладают уникальными физико-химическими свойствами и являются перспективными для широкого и многообразного применения [1]. Решение проблемы технологического получения углеродных нанотрубок, фуллеренов требует установления законов образования таких структур и механизмов их роста в различных условиях. Квантовомеханическое рассмотрение динамики систем, состоящих из большого количества атомов практически невозможно из-за огромной вычислительной ресурсоемкости. Одним из эффективных методов расчета элементарных процессов в системе с химическими и фазовыми превращениями, определения основных каналов реакций и их вероятностей является метод молекулярной динамики, основанный на численном интегрировании уравнений движения Ньютона для множества атомов, образующих исследуемую систему:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = \vec{F}_i(\vec{r}), \quad (1)$$

где  $\vec{r}_i$  – радиус-вектор  $i$ -го атома;  $m_i$  – его масса;  $\vec{F}_i(\vec{r})$  – суммарная сила, действующая на  $i$ -й атом со стороны остальных частиц.

$$\vec{F}_i(\vec{r}) = -\frac{\partial U(\vec{r})}{\partial \vec{r}_i}, \quad (2)$$

где  $\vec{r} = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n\}$ ;  $U(\vec{r})$  – потенциальная энергия, зависящая от взаимного расположения всех атомов;  $n$  – общее число атомов.

Ключевой проблемой задачи является задание функции  $U(\vec{r})$ . В настоящее время для этой цели часто используют полуэмпирические аппроксимации зависимости  $U(\vec{r})$ .

В работе Терсофа [2] был предложен потенциал для систем, содержащих кремний с ковалентным типом связывания. Д. Бреннер

адаптировал этот потенциал для углеводородных систем [3]. В потенциале Терсофа – Бреннера полная потенциальная энергия системы  $U$  представляется 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;  $V_R(r_{ij})$  и  $V_A(r_{ij})$  – экспоненциальные функции типа потенциала Морзе, отвечающие за описание отталкивания и притяжения между атомами:

$$V_R(r_{ij}) = f(r_{ij}) \frac{D_e}{S-1} \exp\{-\beta\sqrt{2S}(r_{ij} - R_e)\}; \quad (4)$$

$$V_A(r_{ij}) = f(r_{ij}) \frac{D_e S}{S-1} \exp\{-\beta\sqrt{2/S}(r_{ij} - R_e)\}, \quad (5)$$

где функция обрезания взаимодействия  $f(r_{ij})$ :

$$f(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & (r_{ij} < R_1) \\ \frac{1}{2} \left( 1 + \cos \frac{r_{ij} - R_1}{R_2 - R_1} \right), & (R_1 < r_{ij} < R_2) \\ 0, & (r_{ij} > R_2) \end{cases}, \quad (6)$$

где  $B_{ij}^*$  – функция, выражающая зависимость энергии связи между атомами  $i$  и  $j$  от углов  $\Theta_{ijk}$  между связью  $i$ - $j$  и всеми соседними связями  $i$ - $k$ ,  $j$ - $k$ :

$$B_{ij}^* = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2}, \quad (7)$$

где

$$B_{ij} = \left( 1 + \sum_{k(\neq i,j)} [G(\Theta_{ijk}) f(r_{ij})] \right)^6, \quad (8)$$

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

Для параметров, входящих в уравнения (4)–(9), рекомендованы следующие значения:  $a_0 = 0.011304$ ;  $c_0 = 19$ ;  $d_0 = 2.5$ ;

$$D_e = 6.325 \text{ эВ}; S = 1.29; R_1 = 1.7 \text{ \AA}; R_2 = 2.0 \text{ \AA};$$

$$R_e = 1.315 \text{ \AA}; \beta = 1.5 \text{ \AA}^{-1}; \delta = 0.80469 [3].$$

Потенциал Терсофа – Бреннера достаточно успешно использован при теоретическом изучении поведения ряда углеродных структур [4–8]. При этом проявились и некоторые недостатки применения этого потенциала. Изменяя значения приведенных выше констант, можно добиться, чтобы при расчете углеродных структур с использованием потенциала Терсофа – Бреннера получались близкие к эксперименту значения межатомных расстояний (длины связей) или энергии этих связей. Подбор совокупности значений констант, с высокой точностью удовлетворяющих одновременно обоим условиям, является проблематичным.

Попытка конструирования более универсального потенциала для моделирования углеродсодержащих объектов предпринята Н. Марком в работе [9]. В предложенном им потенциале, названном EDIP (environment – dependent interaction potential), общая энергия взаимодействия системы вычисляется как сумма потенциальных энергий составляющих систему атомов  $U_i$ :

$$U_i = \sum_j U_2(r_{ij}, Z_i) + \sum_{j < k} U_3(r_{ij}, r_{ik}, \Theta_{jik}, Z_i), \quad (10)$$

где  $r_{ij}$ ,  $r_{ik}$  – расстояния между атомами  $i$  и  $j$ ,  $i$  и  $k$ ;  $\Theta_{jik}$  – угол между связями  $i-j$  и  $i-k$ ;  $Z_i$  – обобщенное координационное число; члены  $U_2(r_{ij}, Z_i)$  описывают парные взаимодействия атомов  $i$  и  $j$ ; члены  $U_3(r_{ij}, r_{ik}, \Theta_{jik}, Z_i)$  делают вклад в энергию атома  $i$ , определяемый расположением  $i$ -го атома по отношению к соседним атомам  $j$  и  $k$ .

$$U_2(r_{ij}, Z_i) = \begin{cases} \left[ \left( \frac{B}{r_{ij}} \right)^4 - e^{-\beta Z_i^2} \right] e^{\frac{\sigma}{r_{ij} - a - a' Z_i}}, & \text{если } r_{ij} < a - a' Z_i \\ 0, & \text{если } r_{ij} \geq a - a' Z_i \end{cases}; \quad (11)$$

$$U_3(r_{ij}, r_{ik}, \Theta_{jik}, Z_i) = \begin{cases} \lambda(Z_i) g(r_{ij}, Z_i) \times \\ \times g(r_{ik}, Z_i) h(\Theta_{jik}, Z_i), & \text{если } r_{ij}, r_{ik} < a - a' Z_i \\ 0, & \text{если } r_{ij}, r_{ik} \geq a - a' Z_i \end{cases}, \quad (12)$$

где

$$\lambda(Z_i) = \lambda_0 \exp[-\lambda'(Z_i - Z_0)^2]; \quad (13)$$

$$g(r_{ij}, Z_i) = \exp[\gamma / (r_{ij} - a - a' Z_i)]; \quad (14)$$

$$h(\Theta_{jik}, Z_i) = 1 - \exp\{-q[\cos \Theta_{jik} + \tau(Z_i)]^2\}. \quad (15)$$

В уравнение (15) входит величина

$$\tau(Z_i) = 1 - \frac{Z_i}{12} \tanh[t_1(Z_i - t_2)], \quad (16)$$

где  $t_1 = 10$  и  $t_2 = 2.5$ .

Обобщенное координационное число  $Z_i$ :

$$Z_i = z_i + \pi_3(z_i)(X_i^{dih} + X_i^{rep3}) + \pi_2(z_i)X_i^{rep2}, \quad (17)$$

где  $z_i$  – координационное число, которое выражается как

$$z_i = \sum_j f(r_{ij}), \quad (18)$$

причем

$$f(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & \text{если } r_{ij} \leq f_{low} \\ e^{\left( \frac{\alpha}{1-x^3} \right)}, & \text{если } f_{low} < r_{ij} < f_{high} \\ 0, & \text{если } r_{ij} \geq f_{high} \end{cases}, \quad (19)$$

$$\text{где } x = \frac{r_{ij} - f_{low}}{f_{high} - f_{low}};$$

$$\pi_x(z_i) = \begin{cases} \left[ (z_i - x)^2 - 1 \right]^2, & \text{если } |z_i - x| < 1 \\ 0, & \text{если } |z_i - x| \geq 1 \end{cases}; \quad (20)$$

$$X_i^{dih} = Z_{dih} \sum_{\substack{j, m, k \neq l, \\ l < k}} \pi_3(z_j) \left( \hat{R}_{jm} \cdot \hat{R}_{ik} \times \hat{R}_{il} \right)^2 C_{ijklm}^{dih}, \quad (21)$$

где  $j, k, l$  – соседи атома  $i$ ;  $m$  – соседи атома  $j$ , не совпадающие с атомами  $k, l$  и  $i$ ;  $\hat{R}_{jm}$ ,  $\hat{R}_{ik}$ ,  $\hat{R}_{il}$  – единичные векторы в направлении связей  $j-m$ ,  $i-k$  и  $i-l$  соответственно;

$$X_i^{rep3} = Z_{rep} \sum_{j,k,l < k} \pi(z_j) \left( \hat{R}_{ij} \cdot \hat{R}_{ik} \times \hat{R}_{il} \right)^2 C_{ijkl}^{rep3}; \quad (22)$$

$$X_i^{rep2} = Z_{rep} \sum_{j,k} \pi(z_j) \left[ 1 - \left( \hat{R}_{ij} \cdot \hat{R}_{ik} \right)^2 \right] C_{ijk}^{rep2}, \quad (23)$$

где

$$\pi(z_i) = \begin{cases} \pi_3(z_i), & \text{если } z_i > 3 \\ 1, & \text{если } z_i \leq 3 \end{cases}. \quad (24)$$

Пространственные функции  $C$  обрезания потенциала равны:

$$C_{ijklm}^{dih} = p(r_{ij}) p(r_{ik}) p(r_{il}) p(r_{jm}); \quad (25)$$

$$C_{ijkl}^{rep3} = (r_{ij} - c_0)^2 [1 - p(r_{ij})] p(r_{ik}) p(r_{il}); \quad (26)$$

$$C_{ijk}^{rep2} = (r_{ij} - c_0)^2 [1 - p(r_{ij})] p(r_{ik}), \quad (27)$$

где  $p(r)$  – функция, эквивалентная  $f(r)$  с заменой  $f_{low}$  и  $f_{high}$  на  $p_{low}$  и  $p_{high}$ .

Для параметров, входящих в уравнения (11)–(27), рекомендованы [9] значения:

$$A = 1.892 \text{ \AA}; \quad a' = 0.17 \text{ \AA}; \quad B = 0.9538 \text{ \AA}; \quad B = 0.0409; \quad c_0 = 3.2 \text{ \AA}; \quad \epsilon = 20.09 \text{ эВ}; \quad f_{high} = 2.27 \text{ \AA}; \quad f_{low} = 1.547 \text{ \AA}; \quad q = 3.5; \quad p_{high} = 2.0 \text{ \AA};$$

$$p_{low} = 1.481 \text{ \AA}; \quad Z_0 = 3.615; \quad Z_{rep} = 0.06 \text{ \AA}^{-2}; \quad \alpha = 1.544; \quad \gamma = 1.354 \text{ \AA}; \quad \lambda_0 = 19.86 \text{ \AA}; \quad \lambda' = 0.30; \quad \Sigma = 1.257 \text{ \AA}.$$

В данной работе проведена апробация представленных выше потенциалов Терсофа – Бреннера и EDIP в расчетах ряда модельных углеродных объектов. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными [10, 11] или результатами квантовомеханических расчетов структурных характеристик. Расчеты с использованием потенциалов Терсофа – Бреннера проведены при участии М. А. Брича.

Расчет проводился следующим образом. Конструировались углеродные структуры, геометрически подобные исходным моделируемым объектам. Затем координаты всех атомов полученной структуры умножались на коэффициент масштабирования, изменяющийся в ходе моделирования. Энергии связей и длины межатомных расстояний вычислены при значениях коэффициента масштабирования, соответствующих минимальным энергиям рассматриваемых структур (таблица). Для фуллерена  $C_{60}$ , кроме того, при каждом значении коэффициента масштабирования, энергия вычислялась для различного соотношения сторон образующих структуру фуллерена пятиугольников и шестиугольников.

Таблица

Сопоставление расчетных длин и энергий межатомных связей в модельных углеродных структурах и экспериментальных данных

| Тип углеродной структуры | Вариант                      | Длина межатомной связи, \AA                 | Энергия межатомного взаимодействия, эВ/связь |
|--------------------------|------------------------------|---|--|
| Димер                    | EDIP                         | 1.24  | -5.24  |
|                          | Потенциал Терсофа – Бреннера | 1.315                                       | -6.33  |
|                          | Экспериментальные данные     | 1.24  | -6.3   |
| Линейная цепочка         | EDIP                         | 1.32  | -5.55  |
|                          | Потенциал Терсофа – Бреннера | 1.33  | -6.1   |
|                          | Квантовомеханические расчеты | 1.29  | -6.1   |
| Кубическая решетка       | EDIP                         | 1.98  | -1.3   |
|                          | Потенциал Терсофа – Бреннера | 1.75  | -1.8   |
|                          | Квантовомеханические расчеты | 1.76  | -1.4   |
| Графит                   | EDIP                         | 1.44  | -4.49  |
|                          | Потенциал Терсофа – Бреннера | 1.45  | -4.92  |
|                          | Экспериментальные данные     | 1.42  | -4.9   |
| Алмаз                    | EDIP                         | 1.71  | -2.62  |
|                          | Потенциал Терсофа – Бреннера | 1.54  | -3.66  |
|                          | Экспериментальные данные     | 1.54  | -3.55  |
| Фуллерен $C_{60}$        | EDIP                         | 1.52 (пятиугольник)<br>1.49 (шестиугольник) | -5.85 (эВ/атом)                              |
|                          | Потенциал Терсофа – Бреннера | 1.45 (пятиугольник)<br>1.42 (шестиугольник) | -7.04 (эВ/атом)                              |
|                          | Экспериментальные данные     | 1.44 (пятиугольник)<br>1.39 (шестиугольник) | -7.2 (эВ/атом)                               |



При расчетах сложных структур возникают трудности сопоставления их результатов с реальными характеристиками. Доступно только сопоставление результатов расчетов с квантовомеханическими оценками. Моделирование однослойной углеродной нанотрубки типа (10,10), состоящей из 80 атомов, с присоединенным к ее боковой стенке атомом углерода привело к значениям энергии связи нанотрубка – присоединенный атом в рамках потенциалов Терсофа – Бреннера и EDIP 3.6 эВ и 1.95 эВ соответственно. Расчет аналогичной величины с применением пакета MORAC, выполненный Ф.Н. Боровиком, дал для этой величины значение 1.4 эВ.

Анализ представленных в таблице данных не позволяет отдать предпочтение потенциалу EDIP [9] по сравнению с потенциалом Терсофа – Бреннера [3]. На данном этапе приемлемо использование любого из двух представленных потенциалов. Возможно, для сложных объектов в определенных случаях целесообразно проводить параллельное моделирование. Очевидно, что работы по созданию высокоадекватных потенциалов будут продолжаться.

#### Литература

1. Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // УФН. – 2002. – Т. 172. – С. 401–438.
2. Tersoff J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 37. – P. 6991–7000.
3. 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.
4. Britch M. A., Dobrego K. V., Zhdanok S. A. Carbon nanostructures condensation: some aspects of theoretical study // Non equilibrium processes and their applications. – Mn., 2002. – P. 189–191.
5. Brabec C. J., Maiti A., Roland C., Bernholc J. Growth of carbon nanotubes: a molecular dynamics study // Chem. Phys. Lett. – 1995. – V. 236. – P. 150–155.
6. Brabec C. J., Maiti A., Roland C., Bernholc J. Theory of carbon nanotube growth // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 52. – P. 14 850–14 857.
7. Yamaguchi Y., Maruyama S. A molecular dynamics simulation of the fullerene formation process // Chem. Phys. Lett. – 1998. – V. 286. – P. 336–442.
8. Yueyuan Xia, Yuchen Ma Yuelin Xing, Yuguang Mu. Growth and defect formation of single-wall carbon nanotubes // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61. – P. 11088–11092.
9. Marks N. A. Generalizing the environment-dependent interaction potential for carbon // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 63. – P. 35 401–35 407.
10. Hedberg K., Hedberg L., Bethune D. S., et al. Bond length in free molecules of buckminsterfullerene C<sub>60</sub>, from gas phase electron diffraction // Science. – 1991. – V. 254. – № 5030. – P. 410–412.
11. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике. – М.: Атомиздат, 1980. – 240 с.