

УДК 546.26:544.4

Д. И. КУШЕЛЬ¹, М. А. БРИЧ², Л. И. КРАСОВСКАЯ¹

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МИГРАЦИИ ДИМЕРОВ УГЛЕРОДА В СТЕНКАХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

¹Белорусский государственный технологический университет

²Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 17.03.2009)

Введение. Механизмы роста углеродных нанотрубок до настоящего времени остаются окончательно не выясненными. Предложены различные схемы, в которых рассматривается рост нанотрубок как с открытым, так и с закрытым концом [1–5]. 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 – атомов, димеров и тримеров углерода [6]. 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 (пример с участием атома углерода рассмотрен в работе [7]). Понимание механизмов и кинетики этих процессов очень важно для создания отсутствующей в настоящее время детальной модели роста углеродных нанотрубок. В настоящей 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.

Методика. 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. 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 выполняли численное интегрирование уравнений движения атомов системы при условии постоянства ее температуры.

Расчет динамики системы осуществляли 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, использовали корректировочную процедуру ренормализации скоростей атомов.

В качестве потенциала, описывающего межатомные взаимодействия, взят потенциал REBO [8] с изменениями в параметризации, предложенными в [9].

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

При температурах расчетов (1500–3250 К) сохранялась регулярная структура нанотрубки с присоединенным димером, испытывающим стохастические перемещения. Эти перемещения 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. 1.

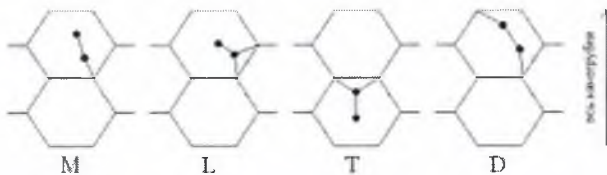


Рис. 1. Основные метастабильные состояния димера углерода, мигрирующего в стенке нанотрубки

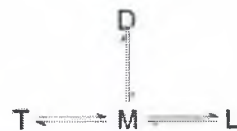


Рис. 2. Основные типы переходов между метастабильными состояниями димера углерода, мигрирующего в стенке углеродной нанотрубки

Всего было выделено 4 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 не-смежными атомами нанотрубки. Между этими метастабильными состояниями можно выделить 6 типов переходов: *MT*, *TM*, *ML*, *LM*, *MD*, *DM* (рис. 2). Первая буква в названии типа перехода обозначает метастабильное состояние, из которого происходит переход, вторая – метастабильное состояние, в которое происходит 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. происходящие 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 можно найти среднее значение τ_{ab} :

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

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

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:

$$k_{ab} = \frac{1}{\bar{\tau}_{ab}}, \quad (2)$$

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

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

$$k = Ae^{-\frac{E}{k_B T}}, \quad (3)$$

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

Средний модуль смещения $\langle S \rangle$ димера из начального положения вдоль оси нанотрубки за время t рассчитывается как:

$$\langle S \rangle = a \frac{\sum_{m=0}^n |n-2m| \frac{n!}{(n-m)!m!}}{2^n}, \quad (4)$$

где n – суммарное число переходов *ML* и *LM* за время t , расстояние $a = 0.62 \text{ \AA}$ – длина одного перехода, равная половине проекции «продольной» связи на ось нанотрубки.

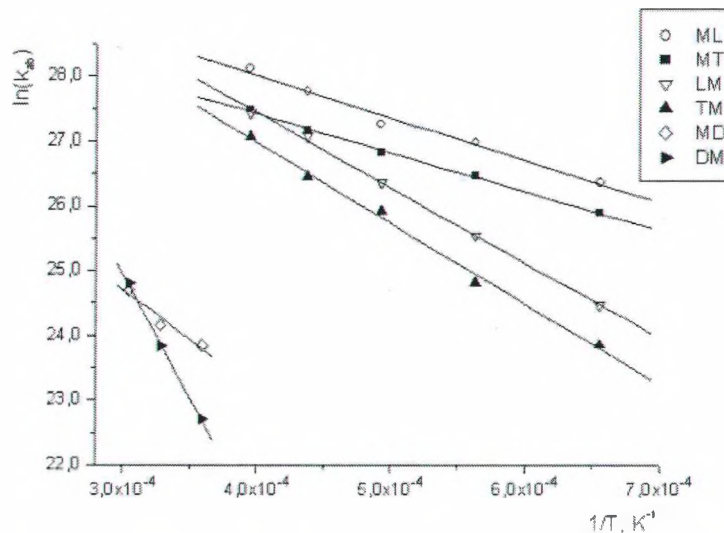


Рис. 3. Зависимость констант скоростей переходов между метастабильными состояниями димера углерода, диффундирующего в стенке углеродной нанотрубки типа (10,10), от обратной температуры нанотрубки $1/T$. Различные типы значков соответствуют различным типам переходов

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

Тип перехода	<i>ML</i>	<i>MT</i>	<i>MD</i>	<i>LM</i>	<i>TM</i>	<i>DM</i>
$A \cdot 10^{-13}, \text{с}^{-1}$	1,964	0,8702	0,5561	8,306	7,425	663,0
$E, \text{эВ}$	0,5614	0,5139	1,333	0,9961	1,070	3,298

При выводе этой формулы не учитывалось смещение димера, вызываемое переходами типа *MD* и *DM*, так как $k^{MD} \ll k^{ML}$ (в среднем на один переход типа *MD* приходится $\sim 10^2$ переходов типа *ML*). Тем не менее, переходы в метастабильное состояние *D* оказывают большое влияние на миграцию димера в нанотрубке, как бы тормозя ее из-за малости константы k_{DM} , т. е. большого времени жизни состояния *D* (так, в диапазоне температур 2750–3250 К димер находится в состоянии *D* от 45 до 25% времени диффузии соответственно).

Для быстрой оценки смещения димера в зависимости от числа переходов можно использовать приближенное выражение:

$$\langle S \rangle \approx 0,8a\sqrt{n} = 0,8 \langle S_{\text{KB}} \rangle, \quad (5)$$

где $\langle S_{\text{KB}} \rangle$ – среднеквадратичное смещение димера за время t .

Так, при $n = 10$ отношение $\langle S \rangle / \langle S_{\text{KB}} \rangle = 0,778$; при $n = 100$ отношение $\langle S \rangle / \langle S_{\text{KB}} \rangle = 0,7959$; при $n = 1000$ отношение $\langle S \rangle / \langle S_{\text{KB}} \rangle = 0,7977$; при $n = 10000$ отношение $\langle S \rangle / \langle S_{\text{KB}} \rangle = 0,7979$.

С учетом того что число прямых и обратных переходов одинаково, т. е. $N_{ab} = N_{ba}$, получается:

$$n = \frac{2t}{\frac{1}{k_{ML}} + \frac{1}{k_{LM}} + \frac{k_{MT}}{k_{ML}k_{TM}} + \frac{k_{MD}}{k_{ML}k_{DM}}}. \quad (6)$$

Необходимо упомянуть некоторые допущения и приближения, сделанные в данной работе, обусловленные ограниченностью вычислительных ресурсов. Так, например, 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 соответственно 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 пе-

переходами типа *MD* и *DM* при температуре 3000 К). К сожалению, их малая частота в сочетании с упомянутой выше ограниченностью вычислительных возможностей не позволили собрать 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, однако, точнее отражая частоту возникновения метастабильного состояния типа *D* при диффузии димера в стенке углеродной нанотрубки.

Миграция димера в стенке нанотрубки имеет пространственные и временные ограничения. Так, процесс миграции будет продолжаться до тех пор, пока димер не достигнет кромки нанотрубки (и там встроится в ее структуру) или пока он просто не отсоединится от нее. В качестве приблизительной оценки времени миграции можно указать, что при температуре 3000 К отсоединение димера от нанотрубки происходило после $\sim 10^3$ переходов типа *ML*. Ограничение на время диффузии означает, что димеры углерода, присоединившиеся к нанотрубке слишком далеко от ее кромки, в росте нанотрубки не участвуют.

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 и предложены выражения, позволяющие рассчитывать смещения диффундирующего димера углерода в зависимости от времени диффузии.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что димеры углерода после присоединения к стенкам нанотрубок имеют тенденцию мигрировать по их поверхности, вместо встраивания в структуру нанотрубок с образованием топологических дефектов (по крайней мере в исследованном диапазоне температур). Данный факт вместе с полученными численными оценками скорости и времени миграции важно учитывать при создании моделей и разработке новых методик роста углеродных нанотрубок.

Литература

1. Lee Y. H., Kim S. G., Tománek D. // Phys. Rev. Lett. 1997. Vol. 78. P. 2393–2396.
2. Louchev O. A., Sato Y., Kanda H. // Phys. Rev. E. 2002. Vol. 66. P. 011601(17).
3. Gavillet J. et al. // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 87. P. 2755041–2755044.
4. Fan X. et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 90. P. 145501(14).
5. Harris P. J. F. // Carbon. 2007. Vol. 45. P. 229–239.
6. Красовская Л. И., Кушель Д. И. // Труды БГТУ. Сер. III. 2005. Вып. XIII. С. 27–28.
7. Britch M. A. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. P. 085428(5).
8. Brenner D. W. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. Vol. 14. P. 783–802.
9. Кушель Д. И. // Молодежь в науке – 2007: прил. к журн. «Весці НАН Беларусі». Ч. 3. С. 147–151.

D. I. KUSHAL, M. A. BRITCH, L. I. KRASOVS'KAYA

KINETIC MODEL OF CARBON DIMERS' MIGRATION IN CARBON NANOTUBE WALLS

Summary

Classical molecular dynamic modeling has been used for studying carbon dimers' migration processes in the wall of (10, 10) carbon nanotube. It has been established that migration occurs in the form of quick transitions among relatively long-living metastable states. Rate constants of these processes have been calculated and some equations for calculating the displacement of carbon dimer from initial site as function of the diffusion time have been suggested.