

## ЛИТЕРАТУРА

1. Lu, Wei., Lieber, C. M. // J Phys D: Appl. Phys. 2006. Vol. 39. P. R387.
2. Perepichka D. F., Rosei F. // SMALL. 2006. Vol. 2. P. 22.
3. Mao Z. G., Sinnott S. B. // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104. P. 4618.
4. Mao Z. G., Sinnott S. B. // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 105. P. 6916.
5. Duren T., Keil F. J., Seaton N. A. // Chem. Eng. Sci. 2002. Vol. 57. P. 1343.
6. Skoulidas I., Ackerman D. M., Johnson J. K. et al. // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 89, art. no. 185901.
7. Ackerman D. M., Skoulidas A. I., Sholl D. S. et al. // Molecular Simulation. 2003. Vol. 29. P. 677.
8. Krasheninnikov A. V., Nordlund K., Lehtinen P. O. et al. // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69, art. no. 073402.
9. Banhart F., Li J. X., Krasheninnikov A. V. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71, art. no. 241408.
10. Gusakov V. // J. Phy.: Condens. Matter. 2005. Vol. 17. P. S2285.

## БЛОЧНО-РЕГУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

А. Т. Власов, Н. А. Поклонский, Нгуен Нгок Хиен, С. А. Вырко

*Белорусский государственный университет, poklonski@bsu.by*

Представлен расчет изменения упругой энергии углеродной нанотрубки при растяжении/сжатии и закручивании. Для расчета применена простая блочно-регулярная модель, в основу которой положен набор блоков – центрированных правильных треугольников из атомов углерода. В рамках предложенной модели возможно также исследование равновесных конфигурационных состояний фуллеренов, нанотрубок и фрагментов графена.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают уникальными механическими и электрическими свойствами [1], что определяет их востребованность для практических задач [2]. В частности, нанозлектромеханика рассматривает телескопические системы из калиброванных однослойных углеродных нанотрубок (см., например, обзоры [3, 4]). Активно исследуются изменения свойств УНТ при их механической деформации. Так, в [5] предсказан структурный фазовый переход в квазиодномерной системе, что может быть использовано в наносенсорике.

Хотя практические способы получения нанотрубок известны, проблема понимания механизмов их формирования остается открытой. Их теория находится на стадии создания концепций. Предложено несколько конкурирующих моделей для описания синтеза углеродных нанотрубок (см., например, [6, 1] и цитированную там литературу). В этих моделях даны критерии возможности формирования нанотрубок в углеродной плазме. Однако поскольку эти модели являются континуальными, дискретность структуры и локальная симметрия УНТ в них не учитывается.

Для понимания наноструктурирования материалов необходимо развивать локальную теорию состояний и процессов не только в отдельных группах атомов, но и в их агломератах [7]. Необходимость новых подходов к исследованию атомной структуры материалов хорошо известна (см. [8]). Однако в применении к УНТ квантово-химический расчет из первых принципов (непосредственный расчет деформации углеродного каркаса) требует слишком больших объемов вычислений [9]. Поэтому имеют смысл расчеты на основе блочно-регулярных систем точек, позволяю-

шие применять топологические идеи к дискретным подмножествам атомов углерода, которые имеют «врожденную» тенденцию к формированию агрегатов. На этом может строиться упрощенный способ оценки энергии таких блочно-регулярных атомных конфигураций. Возможность деформации блоков выводит задачу об описании таких структур из класса чисто геометрических. Аккуратный учет локальной приближенной симметрии позволяет производить вычисления для конкретных систем.

Таким образом, в принципе, многочастичные высокосимметричные системы не только поддаются классификации с использованием групповых методов, но симметрия уменьшает число параметров моделей и многократно сокращает объем вычислений. Плодотворен поиск разумных конфигураций из симметричных атомных блоков, которые, соединяясь, слегка деформируются, нарушая свою исходную симметрию для уменьшения энергии межблочного взаимодействия. Данная работа является развитием набросков этого подхода, представленного в тезисах [10–12].

Углеродные наноструктуры имеют большое число степеней свободы (непрерывных и дискретных – топологических) и конечный результат их синтеза определяется минимизацией полной энергии. Равновесные конфигурации, как правило, не зависят от деталей взаимодействия атомов углерода. Например, нанотрубка теоретически получается из плоского графенового листа факторизацией по подгруппе, порожденной хиральным вектором  $X$ , и последующего вложения в трехмерное евклидово пространство  $E^3$  (с соответствующей деформацией блоков). Чтобы факторизация давала нанотрубку, сдвиг на вектор  $X$  должен быть симметрией решетки (т. е. хиральный вектор должен принадлежать решетке). Развитые методы исследования блочно-регулярных систем точек можно применить к расчетам воронок – результата факторизации графенового листа не по сдвигу, а по повороту из его группы симметрии. Такая факторизация дает конический нанообъект – *углеродную воронку*. В ней каждый блок деформируется тем меньше, чем дальше он расположен от вершины воронки.

## 2. БЛОЧНО-РЕГУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА

При блочно-регулярном моделировании структуры подмножества  $K \subset E^3$  точек (узлов) трехмерного евклидова пространства  $E^3$  выделяются блоки, каждый из которых имеет регулярную конфигурацию и высокую точечную симметрию. Заданы *правильные* (регулярные) блоки вида  $B = \{b_0, b_1, \dots, b_n\} \subset E^3$ , где точка  $b_0$  считается центральной (рис. 1). Обычно блоки имеют высокую симметрию и наименьшую энергию связи центрального узла с другими узлами блока. Блоки структуры на  $K$  могут перекрываться. Блок в  $K$  задается отображением (функция отображения блока)

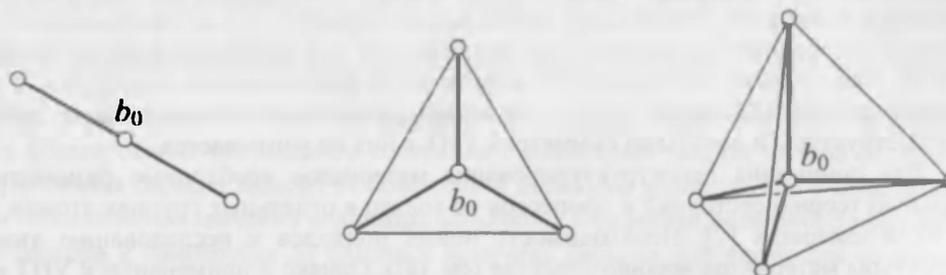


Рис. 1. Три устойчивых блока для атомов углерода (светлые кружки): центрированный отрезок, центрированный правильный треугольник и центрированный тетраэдр

$f: B \rightarrow E^3$  и производится оценка деформации блока  $f(B)$  по расположению образов  $f(b_i)$  точек блока  $B$ . В простейшем случае энергетическую функцию можно записать так:

$$U(f(B)) = U(f(b_0), f(b_1), \dots, f(b_n)). \quad (1)$$

Эта функция  $U$  должна быть инвариантна относительно движений блока  $f(B)$  в пространстве  $E^3$ . Регулярность данной блочной структуры  $\bar{K}$  означает, что

- 1) задан правильный (регулярный) блок  $B \subset E^3$  с минимальной энергией;
- 2) для каждой точки  $x \in K$  есть отображение  $f_x: B \rightarrow K$ , переводящее центральную точку  $b_0$  блока  $B$  в точку  $x$ , и образ  $f_x(B)$  содержит ближайшие к  $x$  узлы из  $K$ ;
- 3) каждый образ  $f_x(B)$  является малой деформацией регулярного блока  $B$  (т. е. отображение  $f_x$  близко к изометрии). Эта близость, в частности, означает, что и энергия  $U(f_x(B))$  близка к энергии  $U(B)$  регулярного блока  $B$ ;
- 4) при малых деформациях блочной структуры  $\bar{K}$  энергия не может стать меньше.

Именно набор  $\{f_x | x \in K\}$  называется *блочно-регулярной структурой* на  $K \subset E^3$ .

Поскольку существует алгоритм, позволяющий выбрать такой набор  $f_x$  для (не слишком плохого) подмножества  $K$ , то допустимо блочно-регулярной структурой называть подмножество  $K$ . Важно, что регулярность, вообще говоря, зависит от энергетической функции  $U$ . Для рассмотрения деформаций структуры она определяется как образ  $f(K_0)$  при некотором отображении  $f: K_0 \rightarrow E^3$  конечного множества  $K_0$  в евклидово пространство. Тогда деформация структуры описывается деформацией отображения  $f$ .

Итак, предлагаемый метод [10–12] позволяет из известных физических свойств локальной структуры атомов углерода находить общие формы стабильных наноструктур (нанотрубок, свитков, фуллеренов, углеродной пены и стручков).

### 3. БЛОКИ ИЗ АТОМОВ УГЛЕРОДА

Для углерода имеется 3 устойчивых блока (см. рис. 1). Из них и строятся блочно-регулярные структуры, моделирующие углеродные наносистемы. Все фуллереноподобные наноструктуры механически прочны, относительно химически инертны и обычно содержат мало атомных дефектов, а их синтез происходит при температурах много выше комнатной [1]. Однако, не разлагаясь при комнатной температуре, все фуллереноподобные структуры менее устойчивы, чем графит.

Каждая вершина гексагональной решетки на плоскости может быть включена в блок – центрированный правильный треугольник из ближайших вершин решетки. Все эти блоки – центрированные треугольники – одинаковы, так что любой из них можно выбрать как  $B_0$ . Произвольно выберем  $B_0$ . При деформации графенового листа (например, при сворачивании его фрагмента в нанотрубку) блоки деформируются, и, вообще говоря, по-разному. Деформированный блок определим как образ  $f(B_0)$  правильного блока  $B_0$  при некотором отображении  $f$ . Для физической реализуемости образа вложения  $f$  достаточно, чтобы его полная энергия  $E$  была меньше, чем для других возможных расположений атомов, близких (локально, а не глобально) к расположению в образе. Энергия  $U(B)$  блока  $B$  определяется расположением узлов блока и данными о парном взаимодействии атомов углерода (см., например, [13]). Модель позволяет оценить энергию нанотрубок или других нанобъектов, составленных из плоских и искривленных фрагментов графена.

Энергия блока  $B = \{b_0, b_1, b_2, b_3\}$ , четырех точек в евклидовом пространстве  $E^3$ , в простейшем случае выражается через геометрические величины, характеризующие отклонение блока  $B$  от центрированного правильного треугольника со стороной  $a_0\sqrt{3}$  – правильного блока  $B_0$ . Вблизи точки  $B_0$  пространства блоков энергетическую функцию можно записать (с учетом условий 1)–4) из раздела 2) в виде

$$U(B) = \lambda_1 [ (|b_2 - b_1| - a_0\sqrt{3})^2 + (|b_3 - b_1| - a_0\sqrt{3})^2 + (|b_3 - b_2| - a_0\sqrt{3})^2 ] + \lambda_2 |3b_0 - b_1 - b_2 - b_3|^2, \quad (2)$$

где  $a_0$  – расстояние между центральным узлом и вершинами треугольника в правильном блоке  $B_0$ , параметры  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  определяют вклады соответственно от отклонения формы блока от правильного треугольника со стороной  $a_0\sqrt{3}$  и от отклонения точки  $b_0$  от центра блока  $B_0$ . Значения  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  можно получить, сравнивая экспериментальные значения модуля Юнга и кручения тонких однослойных углеродных нанотрубок (см. [14]) с рассчитанными предлагаемым здесь методом. На рис. 2 показаны графики изменения энергии при смещении центральной точки (*а*) и смещении краевой точки блока (*б*), где  $\varphi, \theta$  стандартные сферические координаты. Предлагаемый здесь блочно-регулярный метод применим к различным функциям энергии блока  $U(B)$  и формулу (2) можно уточнить, добавив другие члены, например, с более высокими степенями отклонений точки  $B$  от  $B_0$  в пространстве блоков.

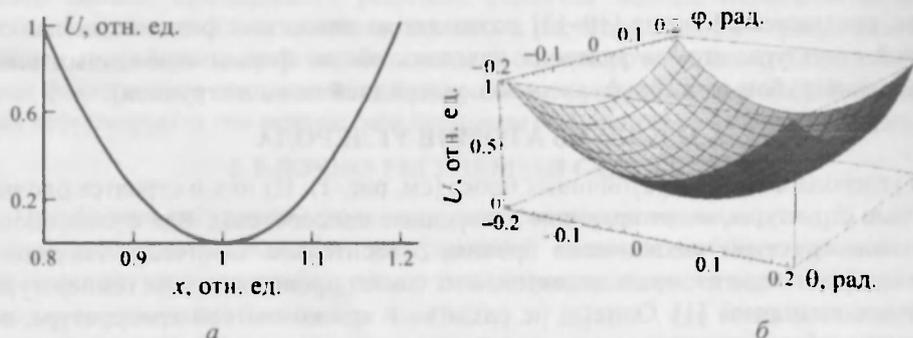


Рис. 2. Для функции энергии блока  $U(B)$  в виде (2) энергия зависит приблизительно квадратично от величины отклонения каждого узла. *а* – зависимость энергии блока от относительного сдвига  $x = |b_0 - b_1|/a_0$  крайнего узла  $b_1$  вдоль линии, соединяющей его с центральной точкой блока  $b_0$ . *б* – зависимость энергии блока от углов при сдвигании крайнего узла горизонтально (угол  $\varphi$ ) или вертикально (угол  $\theta$ ) по поверхности сферы с центром в точке  $b_0$ . Нормировка  $U$  выбрана так, чтобы при указанных сдвигах энергия изменялась в пределах от 0 до 1 ( $a_0 = 1, \lambda_1 = 10, \lambda_2 = 1$ )

#### 4. ДЕФОРМАЦИИ БЛОЧНО-РЕГУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НАНОТРУБКИ

Нанотрубка получается из плоского графенового листа факторизацией по хиральному вектору  $X$  (рис. 3, *а*). Чтобы факторизация давала нанотрубку, хиральный вектор  $X$  должен принадлежать решетке. Если слои «трубки» не замыкаются, а накручиваются на внутренние, то возможный вектор  $X$  определяется более сложными

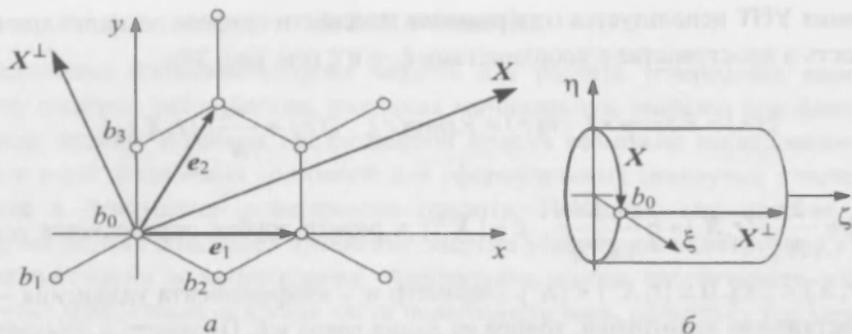


Рис. 3. *a* – фрагмент гексагональной решетки графенового листа: базисные векторы решетки  $e_1$  и  $e_2$ , хиральный вектор  $X$  и один из блоков  $B = \{b_0, b_1, b_2, b_3\}$ .  $\bar{b}$  – хиральный вектор  $X$  определяет направление, вдоль которого лист графена сворачивается в трубку радиуса  $R \approx |X|/2\pi$ . Ортогональный к нему вектор  $X^\perp$  после отображения на цилиндр будет направлен вдоль трубки и его длину можно использовать для задания длины рассматриваемой части нанотрубки

условиями примыкания слоев. Для возникновения каждой конфигурации нужны соответствующие граничные условия. Понятно, что в реальной нанотрубке атомы углерода, входящие в каждый блок  $B$ , будут располагаться так, чтобы отклонение  $B$  от правильного блока  $B_0$  было минимальным. В предлагаемой модели нужного расстояния между точками в блоках в первом приближении можно добиться, подбирая параметры цилиндра – его радиус и растяжение вдоль оси  $z$ .

Хиральный вектор  $X$  определяет направление, вдоль которого лист графена сворачивается в трубку радиуса  $R = |X|/2\pi$ . Ортогональный к нему вектор  $X^\perp$  направлен вдоль трубки и его длина используется для задания длины трубки. Энергия фрагментов нанотрубки для различных  $X$  показана на рис. 4. Для рассмотрения растяжения и

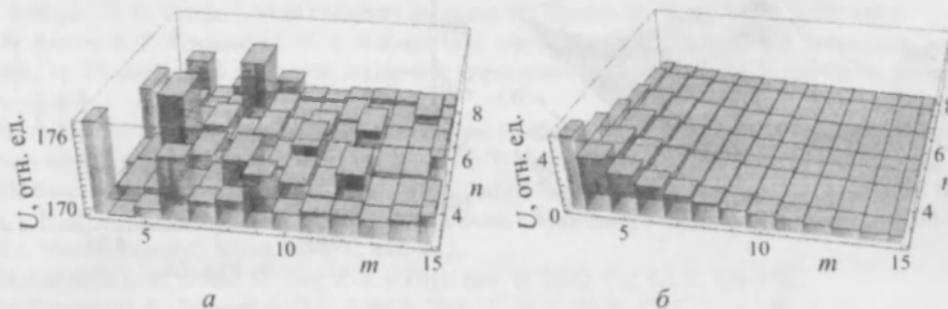


Рис. 4. Проявление дискретности в хиральности  $(m, n)$  углеродных нанотрубок. *a* – энергия нанотрубки  $(m, n)$ , построенной из квадрата со сторонами  $X, X^\perp$ , где хиральный вектор  $X = me_1 + ne_2$ ,  $m = 3, \dots, 15$  и  $n = 3, \dots, 8$  *b* – энергия такой же нанотрубки, но отнесенная к одному атому (с увеличением длины хирального вектора  $X$  энергия блоков трубки, а значит и их деформация уменьшается). Сравнение рисунков *a* и *b* показывает, что «плотность» узлов на поверхности цилиндра нерегулярно зависит от  $m$  и  $n$ . При непрерывном приближении число узлов в такой нанотрубке считается пропорциональным  $|X|^2$

скручивания УНТ используется отображение плоскости графена на цилиндрическую поверхность в пространстве с координатами  $\zeta$ ,  $\eta$  и  $\xi$  (см. рис. 3б):

$$\xi(r) = R \cos \varphi(r), \quad \eta(r) = R \sin \varphi(r), \quad \zeta(r) = \frac{wL}{|X^\perp|} (\mathbf{r}, \mathbf{X}), \quad (3)$$

где  $\varphi(r) = \frac{2\pi}{|X^\perp|^2} (\mathbf{r}, \mathbf{X}) + \alpha \frac{(\mathbf{r}, \mathbf{X}^\perp)}{|X^\perp|^2}$ .  $L = |X^\perp|$  и размер трубки определяется условиями  $0 < (\mathbf{r}, \mathbf{X}) < |X|$ ,  $0 < (\mathbf{r}, \mathbf{X}^\perp) < |X^\perp|$ . Параметр  $w$  – коэффициента удлинения – определяет растяжение нанотрубки, точнее ее длина равна  $wL$ . Параметр  $\alpha$  контролирует поворот поперечных сечений нанотрубки друг относительно друга и равен углу поворота сечений на расстоянии  $|X^\perp|$ .

Используя отображение (3), можно найти зависимость энергии нанотрубки  $U$  от угла закручивания  $\alpha$  и коэффициента  $w$  для различных хиральных векторов  $X$ . На рис. 5 показана зависимость энергии нанотрубки (5, 5) от этих параметров  $w$  и  $\alpha$ . При закручивании или растяжении радиус трубки и ее длина могут меняться, что зависит от имеющихся граничных условий (от происхождения и конкретных условий деформации). Для исследования зависимости энергии при такой деформации следует ввести другие параметры, определяющие не только радиус трубки и ее длину, но и смещение отдельных атомов. Окончательная форма УНТ определяется из условия минимума блочной энергии по этим параметрам. При учете возможных деформаций блоков на цилиндрической поверхности используется тот факт, что узлы графенового листа размещаются в двух простых двумерных подрешетках.

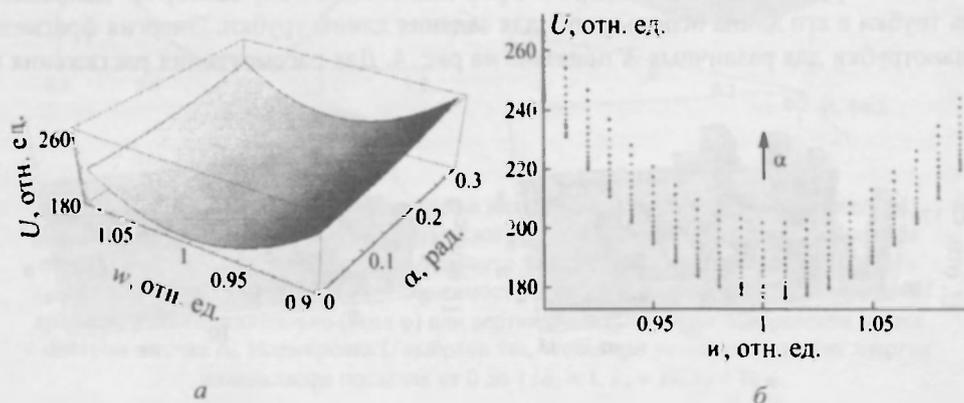


Рис. 5. Зависимость энергии  $U$  однослойной углеродной нанотрубки (5,5) от двух параметров: растяжения/сжатия  $w$  и закручивания  $\alpha$ , входящих в отображение (3).  
 а – с увеличением деформации энергия деформированной трубки увеличивается.  
 б – поперечные сечения ( $\alpha = \text{const}$ ) этой поверхности показывают, что при закручивании трубки минимум энергии получается при небольшом растяжении трубки (точка минимума кривых смещается вправо).

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена блочно-регулярная модель для расчета углеродных наносистем. В основу положен набор блоков, имеющих минимальную энергию при фиксированном числе атомов. В рамках предложенной модели возможно исследование равновесных конфигурационных состояний для сфероидальных замкнутых кластеров, нанотрубок и фрагментов поверхности графита. Показано, как простая блочно-регулярная модель описывает изменение энергии углеродной нанотрубки (УНТ) при растяжении/сжатии и закручивании. Аналогично можно рассчитывать изогнутую нанотрубку, представив ее в виде части поверхности тора, поскольку тор может быть задан простыми явными формулами. При реальном изгибе многое зависит от граничных условий (реальных воздействий, сосредоточены ли они на концах трубки или как-то распределены вдоль нее). Поэтому, рассматривая ту или иную деформацию УНТ, необходимо учитывать внешние силы, способные ее вызвать.

Работа выполнена в рамках ГКПНИ «Кристаллические и молекулярные структуры» и гранта БРФФИ Ф08Вн-003.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties, and Applications / Ed. by A. Jorio, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Berlin: Springer, 2008. 720 p.
2. Nanoelectronics and Information Technology / Ed. by R. Waser. Darmstadt: Wiley-VCH, 2005. 995 p.
3. Лозовик Ю. Е., Попов, А. М. // УФН. 2007. Т. 177. С. 786–799.
4. Елецкий А. В. // УФН. 2007. Т. 177. С. 233–274.
5. Poklonsk, N. A. et al. // Chem. Phys. Lett. 2008. Vol. 464. P. 187–191.
6. Алексеев Н. И. // ФТТ. 2006. Т. 48. С. 1518–1533.
7. Поклонский Н. А., Федотов, А. К. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. I., Физ. Мат. Информ. 2006. № 3. С. 49–55.
8. Асланов Л. А. В сб: Структурные исследования кристаллов: К семидесятилетию акад. Б. К. Вайнштейна. М.: Наука, Физматлит, 1996. С. 327–342.
9. Roger, D. W. Computational chemistry using the PC. Darmstadt: Wiley-VCH, 2003. 349 p.
10. Власов А. Т., Поклонский Н. А. // Квантовая электроника: Материалы 6-й Междунар. конф., Минск, 14–17 нояб. 2006 г. Минск: Академия управления при Президенте Республики Беларусь, 2006. С. 158.
11. Власов А. Т., Поклонский Н. А. // Актуальные проблемы физики твердого тела: Сб. докл. Междунар. науч. конф., 23–26 окт. 2007 г., Минск: В 3 т. Т. 3. Минск: Изд. центр БГУ, 2007. С. 148–152.
12. Власов А.Т., Поклонский Н.А., Пзуен Нгюк Хиен // Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь – Россия – Украина (НАНО-2008): Материалы I Междунар. науч. конф., Минск, 22–25 апр. 2008 г. Минск: Белорус. наука. 2008. С. 441–442.
13. Girifalco L. A., Hodak M., Lee, R. S. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. P. 104–110.
14. Глухова О. Е., Терентьев О. А. // ФТТ. 2006. Т. 48. С. 1329–1335.