

А.И. Герасимчук<sup>1</sup>, Н. Мурафа<sup>2</sup>, В.М. Огенко<sup>1</sup>, Я. Шубрт<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины  
г. Киев, просп. Академика Палладина, 32/34, Украина, 03680<sup>2</sup>Институт неорганической химии АН Чехии  
Rez near Prague, Czech Republic, 25068

## ДЕФОРМАЦИОННАЯ И ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

**Ключевые слова:** многостенные и одностенные углеродные нанотрубки, электронная микроскопия, структура, квантово-химический расчет

На основании квантово-химического расчета методом РМЗ проведен теоретический анализ прочности одностенных углеродных нанотрубок (УНТ). Показано, что она зависит от однородности и характеристик связей в образующей группе атомов. Прочность УНТ уменьшается при возникновении различия в связях любой группы атомов углерода УНТ. Предложено оценивать прочность УНТ по величинам элементов силовой матрицы  $u$ , соответственно, колебательным спектрам УНТ, что значительно расширяет возможности исследования их свойств. Электронно-микроскопический анализ высокоэнергетического воздействия на УНТ показал, что изменения структуры УНТ можно разделить на общие и локальные.

Общие воздействия на однородную многостенную УНТ приводят к разрыхлению группы верхних слоев стенок УНТ и одновременному сжатию внутренних стенок, что способствует накоплению потенциальной энергии.

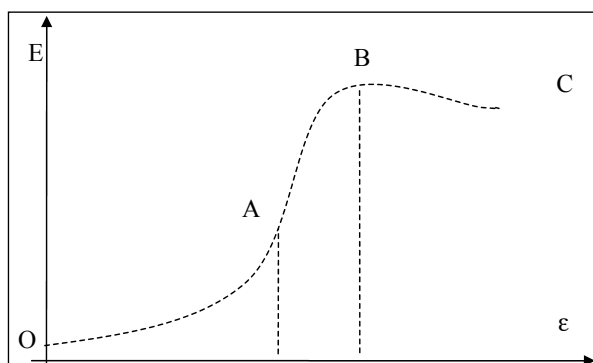
При возникновении локальной неоднородности в верхних оболочках УНТ происходит самоорганизованный рост тубулярных структур (при достаточно малой скорости переноса), формирование  $T$ -сопряжения УНТ разного диаметра или сплошных сфероидных углеродных наноструктур.

### Введение

Перспективы использования углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве различных устройств и приборов нанометрового масштаба выдвигают проблему изучения изменения их характеристик при различных внешних воздействиях. Возможности прямого экспериментального исследования свойств УНТ ограничены, поэтому возникает необходимость комбинирования методов квантовой химии, молекулярной механики, молекулярной динамики с методами электронной микроскопии атомного разрешения.

Как и в случае деформации любого материала, деформации УНТ могут быть обратимыми и необратимыми, упругими и неупругими. Очевидно, что для изучения этих свойств следует с достаточной точностью определить зависимость изменения полной энергии системы УНТ  $E$  от деформационной координаты  $\epsilon$ .

Общий вид такой зависимости приведен на рис. 1.

Рис. 1. Общий вид зависимости  $E(\epsilon)$ 

Кривая зависимости полной энергии от координаты деформационного смещения (безразмерной величины относительного изменения соответствующей координаты), а именно смещения сжатия и растяжения, угла кручения и изгиба и т. д., условно разделяется на три отрезка: OA — упругой деформации; AB — нелинейной обратимой деформации; BC — пластической деформации.

Модуль Юнга такой молекулярной системы можно формально представить в виде известной формулы [1]:

$$Y = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2} \quad (1)$$

где —  $V_0 = 2LpRdR$  объем недеформированной структуры,

$L$  — длина нанотрубки (УНТ);

$R$  — радиус УНТ;

$dR$  — толщина стенки УНТ, которую определяют по-разному исходя из атомного диаметра углерода (0,066 нм), межплоскостных расстояний графитовой решетки и пр.

Во избежание неоднозначности в оценке прочности УНТ для расчета модуля Юнга в работе [2] при пренебрежении квадратичными членами по толщине УНТ была предложена альтернативная формула:

$$Y = \frac{1}{S_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2} \quad (2)$$

где  $S_0 = 2\pi LR$ .

Формула (2) не содержит толщины УНТ, и, по нашему мнению, пригодна также для анализа прочности многостенных УНТ. Теоретическая оценка

прочности УНТ методами молекулярной динамики [3] и экспериментальные данные с использованием атомного силового микроскопа [4] показали, что УНТ представляют собой исключительно прочные наноматериалы с величиной модуля Юнга сжатия порядка нескольких ТПа.

Представляет также интерес (например для создания наномеханических инжекторов, дозаторов) исследование нелинейных упругих деформаций с изменениями во внутреннем объеме при недостижении энергией возбуждения точки невозврата (точка B на рис. 1) и дальнейшей безгистерезисной релаксации  $B \rightarrow A \rightarrow O$ , а также изменения в строении УНТ на отрезке  $B \rightarrow C$  кривой на рис. 1. В последнем случае речь идет о высокоэнергетической деградации УНТ, необратимых превращениях в них. Такие превращения трудно смоделировать теоретически, однако можно, используя современные возможности электронной микроскопии атомного разрешения и отдельного наблюдения отдельных атомов примесей по контрастной яркости элементов в соответствии с их атомными массами и теоретические оценки для одностенных УНТ, изучить процессы высокоэнергетических превращений УНТ с целью прогнозирования их свойств и возможного использования получаемых продуктов для синтеза новых наноструктур, а также выполнения корректных теоретических расчетов сложных систем.

### Теоретические модели энергетической деформации одностенных УНТ

Современные полуэмпирические методы позволяют адекватно описывать геометрическую и электронную структуру УНТ. Моделирование процессов разрушения углеродных нанотрубок и их контактов существенно активизировалось с появлением новейших пакетов, включающих полуэмпирические методы квантово-химических расчетов, таких как MOPAC2008. В работе [5] произведены расчеты методами MNDO, AM1, PM3 и новыми параметрическими методами PM6 [6], RM1 [7]. Рассчитывались величины диаметра УНТ кресельного типа (5,5), энергии, приходящейся на один атом, коэффициентов Пуассона и мо-

дуля Юнга. Сравнение результатов привело авторов работы [5] к выводу, что наиболее пригодным для задач этого типа является метод РМЗ [8]. С помощью этого метода получены важные результаты по структуре, прочности, упругости одностенных нанотрубок кресельного типа (n,n) и типа “зигзаг” (n, 0), различных видов соосных и Т-сочленений УНТ. Экспериментальное подтверждение теоретических результатов пока не получено, и сравнивать, например, величины модуля Юнга, рассчитанные из формул (1, 2) и экспериментальные, затруднительно, поскольку экспериментально получить полную энергию УНТ или энергию, приходящуюся на один атом углерода, исходя из наблюдаемых величин пока методически не представляется возможным.

В работе [5] приведены результаты, показывающие, что более прочными, чем трубки одного диаметра, являются сочлененные трубки одного диаметра или сочленения трубок разного диаметра по сравнению с отдельными фрагментами, а также смоделирован разрыв связей и разрушение тубулярной структуры УНТ. Исследованы соосные соединения и Т-сочленения УНТ. В этой работе предполагается равномерное распределение энергии внешнего воздействия по всему массиву атомов УНТ. Исходя из целей нашей работы мы рассматриваем этот результат как обратную задачу: при высокоэнергетическом разрушении УНТ как промежуточные могут возникать тубулярные структуры, подобные сочленению УНТ разного диаметра, и Т-структуры.

Попытки смоделировать деформации и нахождение места предполагаемого максимального разрушения или возникновения наибольшей неравномерности структурных единиц предприняты в работах [9–11]. Так, моделирование атомного механизма деформации излома углеродных и бор-азотных нанотрубок в процессе их изгиба [9] показало, что с увеличением угла изгиба происходит сужение срединной части с дальнейшим разрывом и “закруглением” места разрыва обоих образовавшихся фрагментов.

Моделирование методом молекулярной динамики (МД) деформации однослойной нанотрубки при температуре 1300 К [10] показало, что через 500 пс происходят деформация и разрыв

связей в срединной части рассчитываемой УНТ, тогда как структура и длины связей в двух образованных фрагментах остались неизменными.

Из моделирования потери устойчивости нанотрубок при сжатии и сравнения результатов расчета потери устойчивости на основе стержневой модели нанотрубки с расчетами по теории оболочек следует, что с удлинением нанотрубки критическая нагрузка уменьшается. Однако устойчивость повышается с уменьшением радиуса трубки [11]. Расчет изгиба модели однослойной углеродной нанотрубки показал, что зона изгиба находится в середине модели. Наличие дефектов в модели, любая асимметрия или хиральность нанотрубки приводят к несимметричной деформации. Потеря устойчивости при таком изгибе происходит с образованием несимметричной формы.

Приведенные выше расчеты предполагали наличие в одностенной нанотрубке неоднородности, возникающей в результате внешнего воздействия (изгиба, кручения, столкновения встречных энергетических потоков и т. д.). В целом ряде работ по исследованию одностенных УНТ методом молекулярной динамики говорится о том, что потенциальная энергия однородных одностенных УНТ диаметром более 3,5 нм выше, чем энергия состоящей из такого же числа атомов нанонити [13]. В работе [14] также методом МД показано, что при сжатии одного конца УНТ происходят высвобождение потенциальной энергии и самораспространяющееся со скоростью 1 км/с сжатие нанотрубки в продольном направлении. Этот эффект назван, по аналогии, эффектом домино; он имеет большие перспективы при использовании в наноройствах (наношприцах, нанопушках и др.).

Наличие таких разнородных результатов МД-моделирования вызывает необходимость изучения трансформации орбитального состояния, геометрической структуры и изменения колебательных мод при высокоэнергетическом воздействии на УНТ.

Для решения этой проблемы авторы, используя метод РМЗ, провели квантовохимический расчет УНТ  $C_{84}H_{24}$  и  $C_{168}H_{24}$  (с гидрированными концевыми атомами, чтобы избежать “оборванных” орбиталей). Расчет показал, что в недеформиро-

ванных УНТ (точка 0 на рис. 1) средняя энергия, приходящаяся на один атом, средняя энергия и длина связи С—С близки для  $C_{84}H_{24}$  и  $C_{168}H_{24}$ .

Радиус УНТ не совпадает с межатомным, а отличается на величину  $\pi$  — радиус орбитальной делокализации, определяющей внутреннюю и внешнюю границу слоя УНТ. Эта величина оценивается из расчета и определяет толщину стенки УНТ  $\delta R$ . На рис. 2 показана расчетная геометрия УНТ  $C_{168}H_{24}$  с  $\pi$ -орбитальным облаком.

Толщина стенки в обоих случаях равна 0,0706 и 0,0715 нм. Атомы углерода располагаются внутри стенки УНТ. Можно представить УНТ как сборку из правильных призм со стороной основания, равной длине связи С—С, и высотой  $\delta R$ . Площадь боковой поверхности УНТ ( $S_0 = 2\pi LR$ ) заполняется количеством  $N_6 = [4\pi LR / (3^{3/2}l_{C-C}^2)]$  таких призм. В УНТ типа “зигзаг” по длине должно поместиться  $K_L = [L / (3^{1/2}l_{C-C})]$  шестигранников, количество рядов в цилиндре УНТ определяется соотношением:  $K_R = [1 / \arcsin(4\pi R / (3l_{C-C}))]$ . Для УНТ кресловидного типа  $K_L = [L / (3l_{C-C})]$ , а  $K_R = [1 / \arcsin(4\pi R / (3^{1/2}l_{C-C}))]$ . В обоих случаях при  $R \gg l_{C-C}$  произведение  $K_L K_R = N_6$ . Нетрудно подсчитать, что количество атомов углерода в УНТ равно удвоенному произведению  $K_L K_R$ .

Полученную из расчета УНТ величину полной энергии необходимо разделить на количество атомов углерода, учитываемых в расчетной модели, чтобы получить энергию, приходящуюся на один атом. При  $K_R > 10$   $N_C = 2N_6$  (в нашем случае из расчетной полной энергии необходимо вычесть 24 значения энергии связи СН). Поскольку, за исключением концевых атомов, число соседних атомов углерода равно трем, то общее количество связей С—С в УНТ можно считать равным  $3(K_L - 2)K_R$ .

Для расчета модуля Юнга по формулам (1, 2) использовали промежуточные данные по оп-

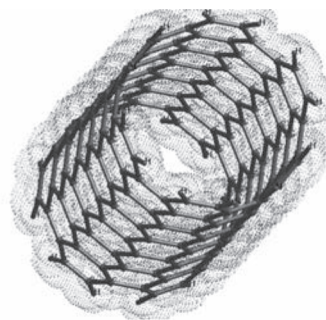


Рис. 2. Оптимизированная геометрия УНТ типа “зигзаг”  $C_{168}H_{24}$

тимизации геометрии — величин полной энергии и градиентов до достижения оптимизации.

Результаты расчета приведены в табл. 1.

Полученные результаты хорошо согласуются с расчетами тонкостенных нанотрубок методами молекулярной динамики [5–9], однако проблема состоит в том, что оценка прочности основывается на использовании исключительно расчетных, а не экспериментальных величин.

На основе расчетных характеристик электронного и геометрического строения современные квантово-химические программы производят вычисление полос поглощения колебательных и вращательных спектров исходя из построения силовой матрицы. Используя элементы силовой матрицы, легко оценить прочность наносистемы. Модуль Юнга массива составляющих системы исчисляется по формуле:

$$Y = \frac{l^2}{v_0} \sum_{i \in Array} k_i^\varepsilon$$

где  $l$  — размер образующего элемента вдоль координаты деформации,  $k_i^\varepsilon$  — элементы силовой матрицы,  $v_0$  — нормальная мода колебаний С—С.

Для случая одностенных нанотрубок элементы этой матрицы позволяют оценить компоненты “продольного” силового поля образующегося ше-

Таблица 1. Некоторые расчетные характеристики углеродных нанотрубок  $C_{84}H_{24}$  и  $C_{168}H_{24}$

УНТ	$E_{\text{атом С}}$ Дж/моль (атом)	$E_{\text{связь С—С}}$ Дж/моль (связь)	$\delta R$ , нм	Модуль Юнга, ТПа
$C_{84}H_{24}$	704,2109652	50,40679763	0,0706	8,648
$C_{168}H_{24}$	678,1890077	44,95810117	0,0715	8,375

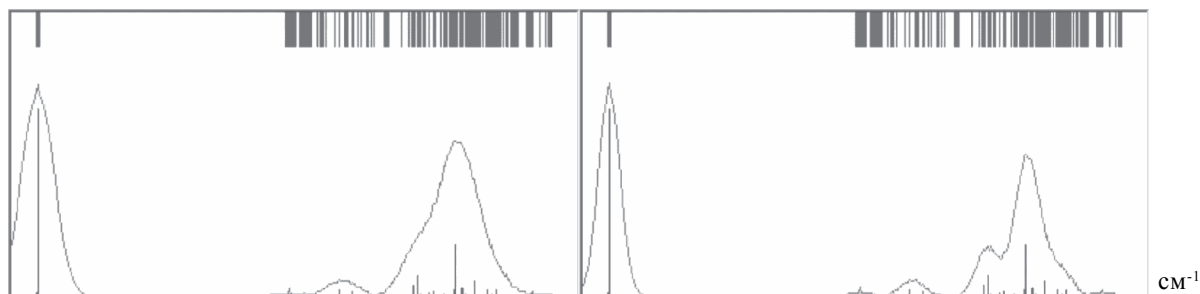


Рис. 3. Расчетные ИК-спектры УНТ  $C_{84}H_{24}$  (слева) и  $C_{168}H_{24}$  (справа)

стигранника и приведенного выше дискретно-математического соотношения  $K_L K_R = N_6$ , произвольную составляющую силовых смещений нанотрубки. При суммировании силовых постоянных в идеальных однородных УНТ эти величины в числителе и знаменателе сокращаются.

Расчетные величины модуля Юнга для УНТ  $C_{84}H_{24}$  и  $C_{168}H_{24}$  равны соответственно  $9,44287E+12$  и  $7,91434E+12$  Па.

Совершенно очевидной в связи с этим представляется связь характеристик прочности УНТ с видом их ИК-спектров.

На рис. 3 приведены расчетные ИК-спектры. На оси ординат — относительные единицы интенсивности колебаний; на оси абсцисс — частота валентных колебаний.

Расчетные ИК-спектры  $C_{84}H_{24}$  и  $C_{168}H_{24}$  практически не отличаются, как и их прочностные характеристики.

Квантово-химическое исследование одностенной нанотрубки  $C_{84}H_{24}$  методом РМЗ показало, что при воздействии на УНТ силового поля энергией 480 ккал/моль происходит ее поперечная деформация (сплющивание). На рис. 4 приведены изменение формы УНТ при высокоэнергетическом поперечно направленном воздействии и изменение верхней заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) при такой деформации.

ВЗМО сплющенной УНТ фактически представляет собой двулистную поверхность; линия раздела по бокам сплющенной поверхности максимально ослаблена. Образующие графеновые элементы в этом случае максимально деформированы. Атомы углерода нанотрубки при такой деформации делятся на три вида: срединные ато-

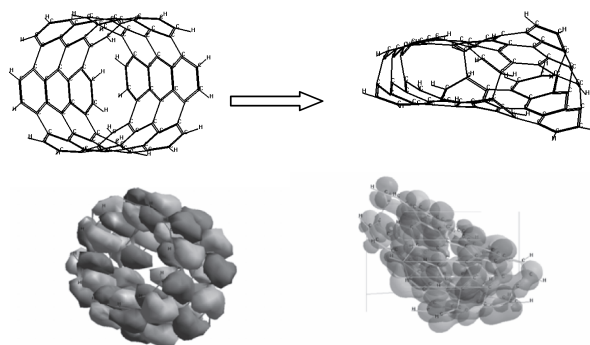


Рис. 4. Геометрическая и орбитальная (ВЗМО) трансформации при сплющивании УНТ  $C_{84}H_{24}$

мы, в которых деформация образующих минимальна, концевые атомы и атомы максимально деформированной образующей. Расчетный ИК-спектр наглядно показывает такое изменение (рис. 5).

Полоса колебаний связи С—С явно делится на несколько полос, и суммарная характеристика прочности уменьшается.

Таким образом, энергетическое воздействие на УНТ приводит к неравномерному изменению длин связи и тем самым искажает геометрическую форму УНТ, изменяет силовое поле, колебательные моды и при увеличении силы внешнего воздействия может привести к перегруппировке и разрыву связей с образованием новых форм.

В случае многостенных нанотрубок анализ прочности не должен существенно отличаться. Принцип анализа остается неизменным, только в рассматриваемый массив добавляются междустеночные связи, из-за чего величины изменяются не по аддитивному закону. Но исходя из одних только расчетных моделей трудно зара-

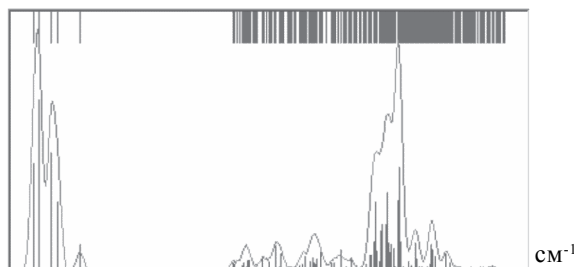


Рис. 5. Расчетный ИК-спектр сплюсненной УНТ  $C_{84}H_{24}$

нее предположить, каким образом будут себя вести многостенные УНТ при высокоэнергетическом воздействии. Возможна только интерпретация экспериментальных результатов на основе расчетных моделей.

### Электронно-микроскопический анализ деформации и высокоэнергетической деградации УНТ

О возможности непосредственного наблюдения роста одностенных углеродных нанотрубок внутри многостенных с участием поверхности катализатора при воздействии зондирующего пучка электронов микроскопа сообщено в работе [12]. Нами наблюдалась деградация многостенных углеродных трубок в процессе их исследования с использованием трансмиссионного электронного микроскопа “Jeol-3010” при ускоряющем напряжении 300 кВ и токе пучка 107 мкА. Как видно из рис. 6, за несколько минут облучения электронами зондирующего пучка наружный диаметр трубок (содержащих более 17 слоев) увеличился на 8 нм, а внутренний диаметр уменьшился на 3,7 нм. Как следует из наших наблюдений, наружные слои трубок первыми претерпевают деструктивные изменения. На границе раздела поверхностные фрагменты многослойной трубки разрушаются на отдельные фрагменты диаметром 0,6–0,8 нм, которые стремятся реорганизоваться из линейных структур в изогнутые кольцеобразные, лабиринтные формы за счет взаимодействия и соединения с деструктивными фрагментами соседней трубки. Это, по видимому, является причиной увеличения их диаметра и исчезновения четко разделенных межслоевых границ исходной трубки.

Аналогичные изменения происходят и с закрытой на конце характерной шапкой 11-стенной нанотрубкой, изображенной на рис. 7. Часть трубки расположена на поверхности аморфной углеродной подложки стандартного держателя образцов (SPI → USA). Как следует из полученных данных, диаметр занимаемого оболочками трубки пространства увеличился в ~2 раза.

На рис. 8 приведены фрагменты углеродной многослойной трубки, расположенной на аморфной углеродной подложке держателя образцов, в исходном виде и после длительного воздействия электронного пучка микроскопа. Так как отдельные части очищенных многослойных трубок выглядели неоднородно (как остатки катализатора), в точках, обозначенных на рис. 8а, проведен элементный анализ, результаты которого представлены в табл. 2 и 3.

Как следует из анализа, катализаторы (Fe, Ni) в указанных точках не обнаружены и основным образующим элементом трубок является углерод. Наличие меди и других элементов мы связываем с использованием медной сеточки держателя образцов, на поверхность которой нанесена аморфная пленка углерода (SPI supplies).

Как видно из рис. 8, в процессе высокоэнергетического воздействия пучка электронов наблюдается перенос массы углерода как самих трубок, так и аморфной подложки. Характерно, что концы трубок, контактирующие с углеродной подложкой, существенно утолщаются, но внутри трубок все же остается незаполненная полость.

На рис. 9 приведены фрагменты углеродных структур в виде характерных выступов, меандров, спиралей, претерпевающих деструктивные изменения в процессе взаимодействия трубок с электронным зондирующим пучком микроскопа.

### Анализ полученных экспериментальных результатов

Изменения структуры УНТ, наблюдаемые при высокоэнергетическом воздействии, можно отнести к общим (рис. 6, 7) и локальным (рис. 8, 9).

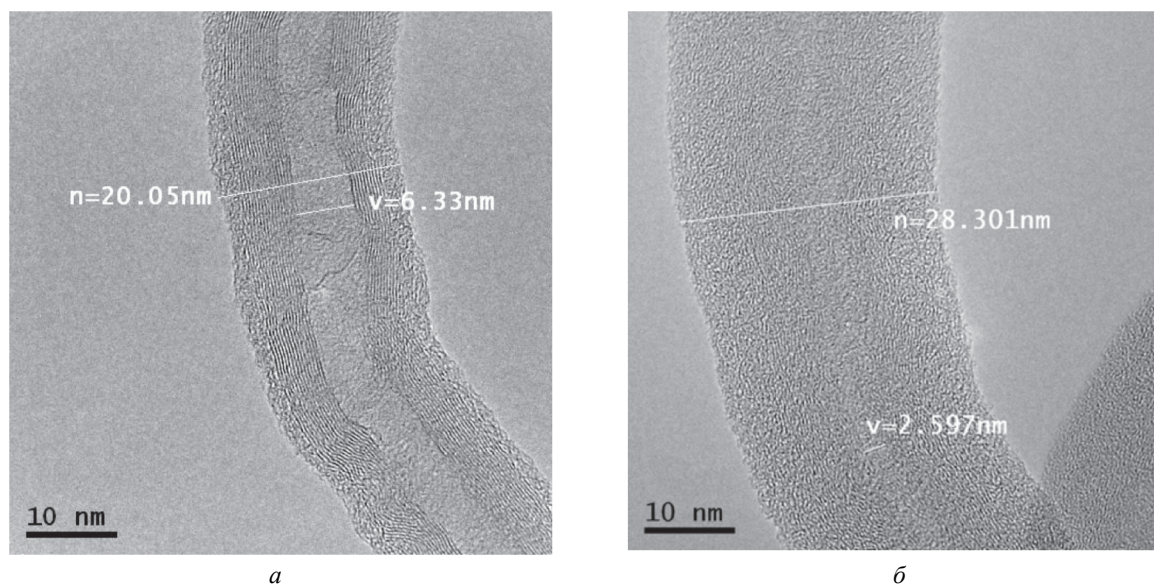


Рис. 6. Изменение изображения многостенных углеродных нанотрубок в процессе их исследования под электронным пучком микроскопа: *a* — исходное изображение, *б* — после облучения

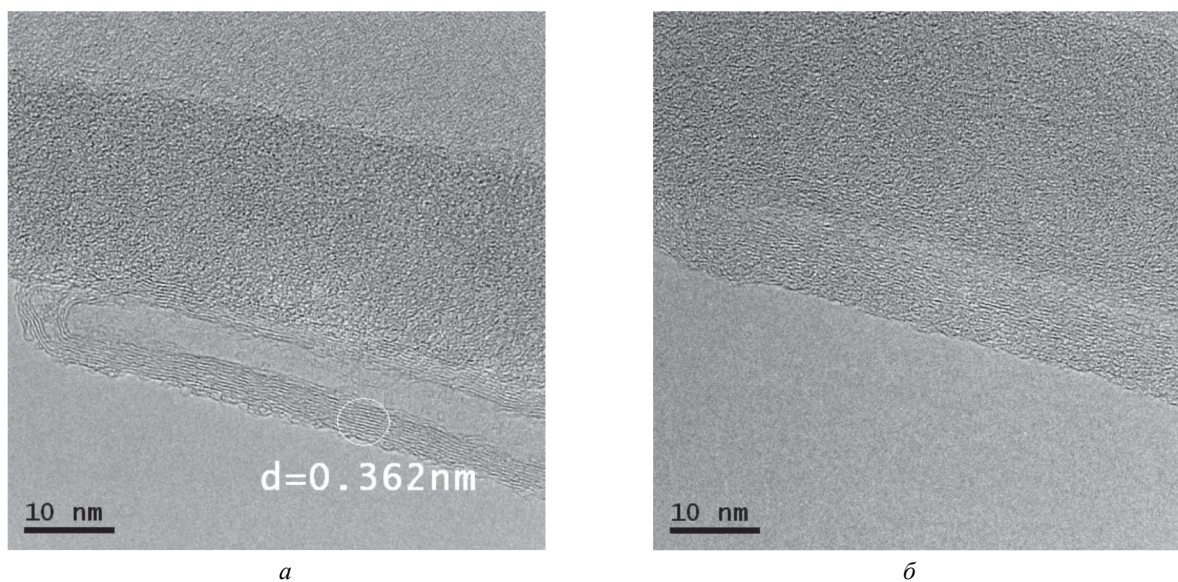


Рис. 7. Деградация 11-слойной углеродной трубки; кольцом очерчена зона, в пределах которой определено межслоевое расстояние (*d*) между трубками

Общие воздействия равномерно распределены по длине УНТ, соответствуют области ОА (рис. 1) и проявляются одинаковым изменением геометрических параметров по всей длине равномерных участков УНТ. На рис. 6 видно,

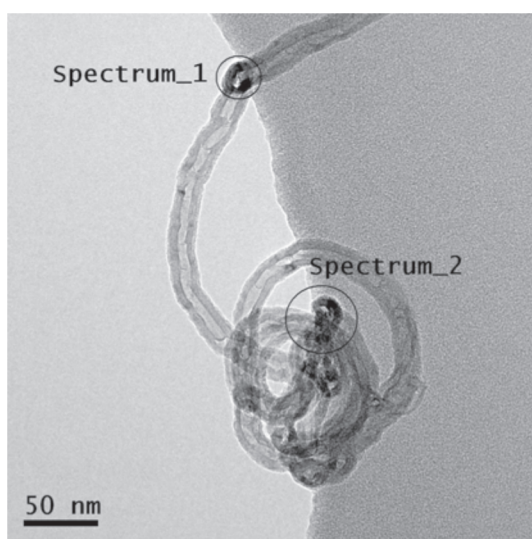
что первоначально однородная многостенная УНТ с внутренним диаметром 6,33 нм и внешним 20,05 нм (рис. 6а) под действием возбуждения переходит в УНТ с уплотненным расположением внутренних стенок и более удален-

Таблица 2. Концентрация элементов в точке Spectrum-1 (рис. 8а)

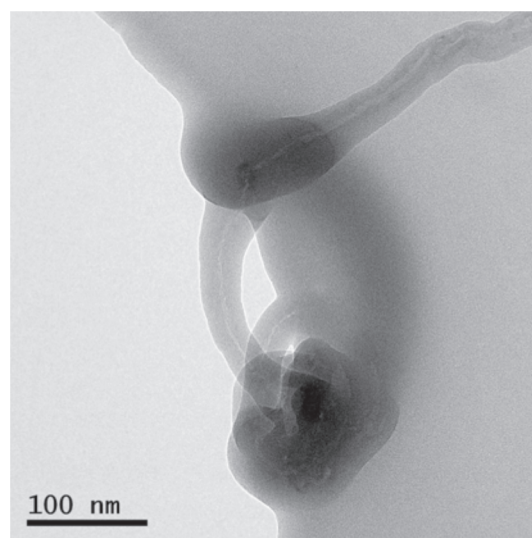
Element	Peak Area	Area Sigma	k factor	Abs Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	55372	447	2,259	1,000	94,73	0,16	98,20
O K	855	85	1,841	1,000	1,19	0,12	0,93
Si K	384	54	1,000	1,000	0,29	0,04	0,13
Cu K	3807	112	1,312	1,000	3,78	0,11	0,74
Totals					100,00		

Таблица 3. Концентрация элементов в точке Spectrum-2 (рис. 8а)

Element	Peak Area	Area Sigma	k factor	Abs Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	42490	390	2,259	1,000	94,33	0,19	98,05
O K	714	74	1,841	1,000	1,29	0,13	1,01
Si K	334	51	1,000	1,000	0,33	0,05	0,15
Cu K	3143	100	1,312	1,000	4,05	0,13	0,80
Totals					100,00		



а



б

Рис. 8. Высокоэнергетическое воздействие пучка электронов на бамбукоподобные многостенные трубки

ными одна от другой внешними стенками — с внутренним диаметром 2,597 нм, внешним — 28,301 нм (рис. 8б). Очевидно, что разрыхление внешних и уплотнение внутренних стенок УНТ являются следствием единого механизма внешнего воздействия.

Увеличение диаметра, характерное для внешних стенок многостенной УНТ, вполне соответствует, согласно формуле (3), расчетной

квантово-химической и молекулярно-динамической модели одностенной УНТ. Оно отвечает увеличению длины и ослаблению связей С—С по всей УНТ. Согласно предположению, что исходная длина связи С—С равна 0,141 нм, по соотношению исходного и результирующего диаметров внешних трубок можно вычислить длину связей на внешней стенке в результате высокоэнергетического воздействия:



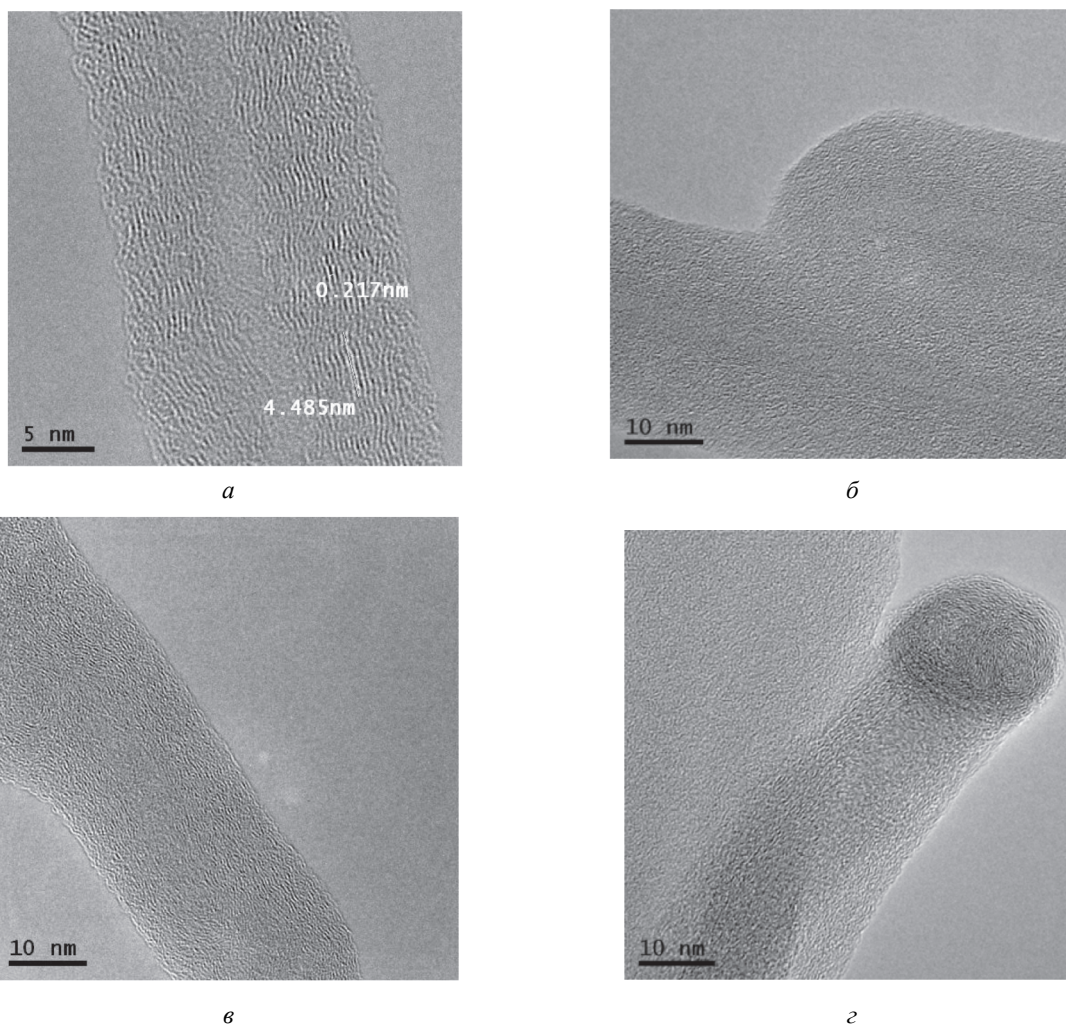


Рис. 9. Виды обрамляющих углеродных структур и многостенных трубок в поле излучения электронов микроскопа: а) фрагмент трубки в процессе разупорядочения (белыми линиями указаны характерные длины линейных размеров и межплоскостное расстояние между слоями); б) две трубки с разупорядоченной наружной структурой; в) полное разупорядочение внутренней трубчатой структуры; г) фрагмент обрамления сочленения и плоской поверхности

$l_{c-c} = 0,1987$  нм. Прочность внешней стенки по формуле (3) существенно уменьшается.

Для самых отдаленных внутренних УНТ граница полости, наоборот, сжимается. По соотношению диаметров для граничной внутренней стенки  $l_{c-c} = 0,057$  нм. Это означает, что группа внутренних стенок УНТ находится в напряженном состоянии, соответствующем равномерному (“бандажному”) обжатию в поперечном направлении. Прочность такой системы в соответствии с формулой (3)

велика, и группа внутренних стенок является аккумулятором потенциальной энергии.

Релаксация идеальной многостенной УНТ должна привести все параметры в исходное состояние. Это справедливо для общего возбуждения в УНТ с большим числом стенок. При небольшом числе стенок изменения параметров УНТ после релаксации могут сохраняться (рис. 7).

Если УНТ имеет неоднородности, то общее возбуждение и накопление потенциальной энер-

гии по описанному выше механизму при достижении определенного порога приводит к высвобождению этой энергии в виде материального переноса в областях, где однородность УНТ нарушается. Такая картина наблюдается для бамбукоподобных УНТ в местах перегородок. На рис. 8 показано образование сфероидных сплошных наноструктур в области перегородок, тогда как структура однородных участков остается почти неизменной.

В однородной УНТ, как видно из данных электронной микроскопии высокого разрешения, при достаточно высоких энергиях (участок АВ на рис. 1) возникают локальные искажения, отклонения от тубулярности (рис. 9). В этом случае при достижении определенного порога возбуждения происходят разрыв одной или нескольких связей и разрушение одной или нескольких структурных ячеек. Тогда следующая, внутренняя стенка становится на этом участке внешней и происходит перенос вещества на внешнюю стенку. Таким образом, осуществляются эволюция локальной деформации в зависимости от времени возбуждения в виде выступов, изгибов, меандров, спиралей, переходящих в кольцо, и, наконец, высвобождение за счет накопленной потенциальной энергии вещества стенок нанотрубки и самоорганизованный рост на месте этой локальной деформации нанотубулярной (Т-сопряжения) или сплошной сфероидной структуры. На рис. 10 схематически показаны эволюция локальной деформации и образование новых структур.

Все эти элементы локальной деформации обнаруживаются при высоком разрешении. Они показаны на рис. 9 (а, в) и особенно хорошо проявляются в верхних разрыхленных слоях многослойной УНТ. Конечный результат — формирование сопряженных с исходной наноструктур — показан на рис. 9 (б, г). На рис. 9г видно образование Т-сопряженной с исходной УНТ тубулярной структуры и завершенной сфероидной сплошной структуры углерода.

## Выводы

Теоретический анализ прочности одностенных УНТ показал, что она зависит от однородности

и характеристик связей в образующей группе атомов. Прочность УНТ уменьшается при возникновении различия в связях любой группы атомов углерода УНТ. Рассчитанное квантово-химическим методом РМЗ значение величины модуля Юнга примерно совпадает с исчисленным другими методами. Предложено оценивать прочность УНТ по величинам элементов силовой матрицы и, соответственно, колебательным спектрам УНТ. Преимуществом и перспективой этого метода является то, что наряду с экспериментальным методом оценки модуля Юнга предоставляется возможность оценить состояние нанотрубки по количеству полос С—С в колебательных спектрах, что значительно расширяет возможности исследования.

Электронно-микроскопический анализ высокоэнергетического воздействия на УНТ показал, что изменения структуры УНТ можно отнести к общим и локальным.

Общие воздействия на однородную многостенную УНТ приводят к разрыхлению группы верхних слоев стенок УНТ и одновременному сжатию внутренних стенок. При этом происходит поглощение энергии воздействия и накопление потенциальной энергии за счет сжатия внутренних оболочек.

При возникновении локальной неоднородности в верхних оболочках УНТ происходят эволюционное расширение [5], образование круглых пустот и перенос углерода в эти пустоты за счет освобождаемой накопленной потенциальной энергии. Вследствие этого осуществляются самоорганизованный рост тубулярных структур (при достаточно малой скорости переноса), формирование Т-сопряжения УНТ разного диаметра или сплошных сфероидных углеродных наноструктур.

На підставі квантово-хімічного розрахунку методом РМЗ здійснено теоретичний аналіз міцності одностінних вуглецевих нанотрубок (ВНТ). Показано, що вона залежить від однорідності й характеристики зв'язку в твірній групі атомів. Міцність ВНТ зменшується при виникненні відмінності у зв'язках будь-якої групи атомів вуглецю ВНТ. Запропоновано оцінювати міцність ВНТ за величинами елементів силовій матриці та, відповідно, коливальним спектрам ВНТ, що значно розширює можливості дослідження їхніх властивостей.

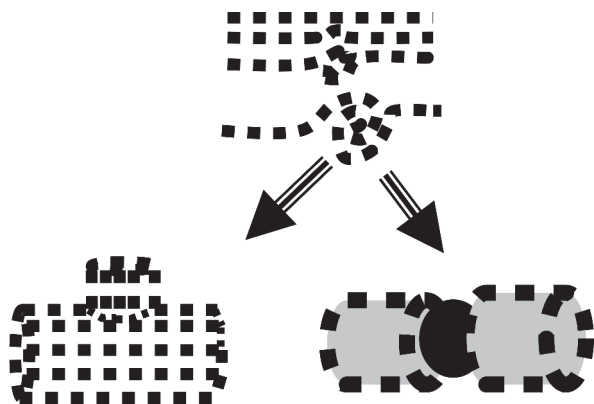


Рис. 10. Схема еволюції локальної деформації

Електронно-мікроскопічний аналіз високоенергетичного впливу на ВНТ показав, що зміни структури ВНТ можна поділити на загальні й локальні.

Загальний вплив на однорідну багатостінну ВНТ призводить до розпушення групи верхніх шарів стінок ВНТ та одночасного стиснення внутрішніх стінок, що спричиняє накопичення потенційної енергії.

При виникненні локальної неоднорідності у верхніх оболонках ВНТ відбувається самоорганізоване зростання тубулярних структур (за достатньо малої швидкості перенесення), формування Т-сполучення ВНТ різного діаметра або суцільних сферодних вуглецевих наноструктур.

**Ключові слова:** багатостінні та одностінні вуглецеві нанотрубки, електронна мікроскопія, структура, квантово-хімічний розрахунок

Based on the quantum-chemical calculations by PM3 a theoretical analysis of the strength of single-wall carbon nanotubes (CNT) has been carried out. We show that it depends on the homogeneity and the characteristics of bonds in a forming group of atoms. The strength of NT decreases when a difference in bonding in any group of carbon atoms CNT arises. We propose to evaluate the strength of CNT in accordance with the values of the power matrix, and correspondingly vibrational spectra of NT, that significantly enhances the potential for study of their properties.

Electron microscopic analysis of high-energy impact on the CNT has shown that changes in the structure of CNT can be divided into general and local.

The general impact on homogeneous multi-wall CNT lead to loosening of the group of upper layers of the walls and the simultaneous contraction of NT internal walls that results in accumulation of potential energy.

In the case of a local inhomogeneity in the upper shells of CNT self-growth of tubular structures (with a sufficiently low transfer speed), formation of T-coupling of CNT of different

diameter, or forming of continuous spheroid carbon nanostructures takes place.

**Key words:** single-wall and multi-wall carbon nanotubes, electron microscopy, structure, quantum-chemical calculations

1. Lu J.P. Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes // Phys. Rev. Lett. — 1997. — V. 79. — P. 1297.
2. Yakobson B. I., Brabec C. J., Bernholc J. Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response // Phys. Rev. Lett. — 1996. — V. 76. — P. 2511.
3. Shen Lianxi, Li Jackie. Transversely isotropic elastic properties of single-walled carbon nanotubes // Physical Review B. — 2004. — V. 69. — № 4. — P. 045414.
4. Young's modulus of single-walled nanotubes / Krishnan A., Dujardin E., Ebbesen T.W. et al. // Physical Review B. — 1998. — V. 58. — № 20. — P. 14013.
5. Богославская Е.С., Бажин И.В. Моделирование процессов разрушения углеродных нанотрубок и их контактов / Журнал "Исследовано в России". — 2009. — С. 532–536 [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2009/046.pdf>.
6. Stewart J.J.P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements // J. Mol. Mod. — 2007. — V. 13. — P. 1173–1213.
7. RMI: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br and I / G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, J.J.P. Stewart // J. Comput. Chem. — 2006. — V. 27, № 10. — P. 1101–1111.
8. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method // J. Comput. Chem. — 1989. — V. 10, № 2. — P. 209–220.
9. Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. Моделирование атомного механизма деформации излома углеродных и бор-азотных нанотрубок в процессе их изгиба // Известия Челябинского научного центра. — 2007. — Вып. 3. — С. 20–23.
10. Melker A.I., Kornilov D.A., Romanov S.N. Molecular dynamics study of formation and mechanical properties of carbon nanotubes // 6th Biennial International Workshop: Fullerenes and Atomic Clusters. Abstracts of Invited Lectures and Contributed Papers. IWFA'2003. P. 223.
11. Chentsov A.V. Discrete-continuum modeling of carbon nanomaterials. Int. Conf. "NENAMAT". NANO'05 Abstract booklet. Brno, Czech Republic, 2005. P. 63.
12. In situ nucleation of carbon nanotubes by the injection of carbon atoms into metal particles / Rodriguez-Manzo J.A., Terrones M., Terrones H. et al. // Published online: 2007; doi: 10.1038/nano.2007.107; p. 307–311.
13. Collapse of single-walled carbon nanotubes / T. Tang, A. Jagota, C.Y. Hui, N.J.J. Glassmaker // Appl. Phys. — 2005. — V. 97. — P. 074310–074316.
14. Chang T. Dominoes in carbon nanotubes. — Phys. Rev. Lett. — 2008. — V. 101. — P. 175501.