

PACS numbers: 31.15.xv, 34.20.-b, 61.48.De, 81.05.ub, 81.07.De, 82.20.Fd, 82.20.Pm

## Взаимодействие углеродных нанотрубок с молекулами $C_2$ : молекулярно-динамическое моделирование

Д. И. Кушель, М. А. Брич, Л. И. Красовская\*

*Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
ул. П. Бровки, 15,  
220072 Минск, Беларусь*

*\*Белорусский государственный технологический университет,  
ул. Свердлова, 13<sup>а</sup>,  
220006 Минск, Беларусь*

Метод классической молекулярной динамики был использован для изучения процессов столкновения молекул  $C_2$  с однослойными углеродными нанотрубками типа armchair. Идентифицированы основные типы результирующих структур и рассчитаны эффективные сечения их образования. Показано, что при определённых условиях высокотемпературные нанотрубки имеют высокую способность к восстановлению регулярной структуры после присоединения к кромке молекулы  $C_2$  с образованием структурного дефекта.

Методу класичної молекулярної динаміки було використано для вивчення процесів зіткнення молекул  $C_2$  з одношаровими вуглецевими нанотрубками типу armchair. Ідентифіковано основні типи вислідних структур та розраховано ефективні перерізи їх утворення. Показано, що за певних умов високотемпературні нанотрубки мають високу здатність до відновлення регулярної структури після приєднання до крайки молекулі  $C_2$  з утворенням структури дефекту.

Classical molecular dynamics simulation is used for the investigation of the processes of the collision of  $C_2$  molecules with single-walled armchair carbon nanotubes. Main types of resulting structures are identified, and the effective cross sections of their generation are calculated. As shown, under certain conditions, high-temperature nanotubes have a high ability to regenerate regular structure after the attachment of  $C_2$  molecule to their edges with defect formation.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, молекулярная динамика, моделирование, дефекты, эффективные сечения.

(Получено 18 ноября 2010 г.)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

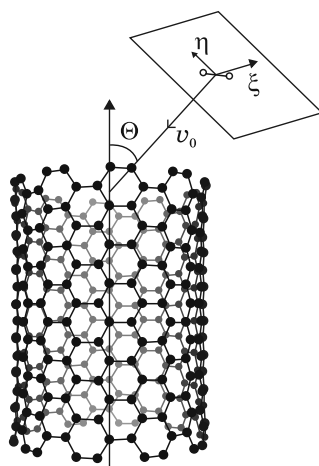
Проблема взаимодействия отдельных атомов углерода с углеродными нанотрубками изучена довольно подробно [1–3], тогда как подобные реакции с участием молекул  $C_2$  исследованы гораздо хуже, несмотря на то, что они представляют собой один из основных компонентов плазмы или газовой фазы, в которой происходит рост и трансформация нанотрубок. Понимание механизмов и кинетики этих процессов имеет важное значение для создания отсутствующих в настоящее время детальных моделей роста углеродных нанотрубок, которые могли бы дать теоретические принципы для разработки более совершенных методик синтеза углеродных нанотрубок с высоким процентом выхода продукта заданной структуры и качества.

Целью настоящей работы было выполнение систематического молекулярно-динамического моделирования и всестороннего анализа столкновений молекул  $C_2$  с открытыми однослойными углеродными нанотрубками типа armchair и иницируемых при этом дальнейших процессов, таких как образование дефектов и их релаксация.

## 2. МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Выполнялась серия моделирований столкновений молекул  $C_2$  с однослойными углеродными нанотрубками при различных начальных состояниях рассматриваемых систем. Начальное состояние системы определялось совокупностью начальных скоростей и координат всех атомов системы. Процесс столкновения определялся следующим набором пробегающих ряд дискретных значений параметров:  $v_0$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$ ,  $\zeta$ ,  $\eta$ , где  $v_0$  — величина начальной скорости центра масс молекулы  $C_2$ ;  $\theta$ ,  $\varphi$  — углы в сферической системе координат, с полярной осью, совпадающей с осью нанотрубки, определяющие направление вектора начальной скорости центра масс молекулы  $C_2$ ;  $\zeta$ ,  $\eta$  — прицельные параметры, определяющие начальное положение центра масс налетающей молекулы  $C_2$  в плоскости, перпендикулярной вектору начальной скорости (рис. 1). Кроме того, задавались значения параметров  $M$  и  $\alpha$ , где  $M$  — собственный момент импульса молекулы  $C_2$ ;  $\alpha$  — угол, определяющий начальную фазу молекулы.

Моделирование было выполнено для значений  $v_0$  в диапазоне от 316 до 8000 м/с. Кинетическая энергия вращения во всех случаях задавалась равной  $2/3$  энергии поступательного движения молекулы  $C_2$ . Углы  $\theta$  изменялись в диапазоне от 0 до  $\pi/2$ . Диапазон изменения углов  $\varphi$  определялся симметрией конкретного типа нанотрубки. В случае нанотрубок типа (10,10) (базовый тип нанотрубок



**Рис. 1.** Параметры столкновения в системе нанотрубка–молекула  $C_2$ .

в наших расчетах) угол  $\varphi$  изменялся от 0 до  $\pi/5$ , а в случае нанотрубок типа (5,5) от 0 до  $2\pi/5$ . Прицельные параметры  $\zeta$  и  $\eta$  пробегали ряд значений так, чтобы бомбардированию подверглась вся поверхность нанотрубки. Шаг изменения значения прицельных параметров во всех случаях был равен  $0,7 \text{ \AA}$ .

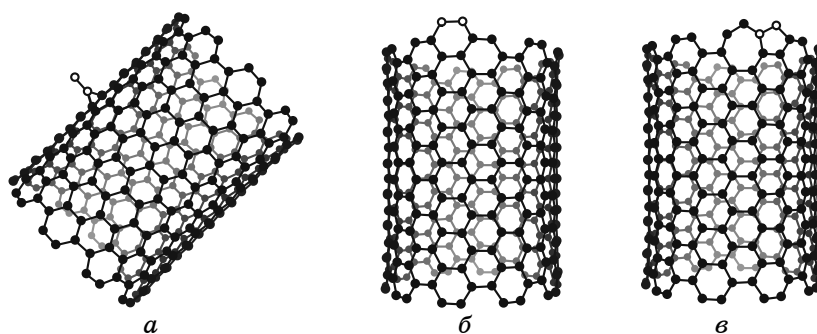
В качестве потенциала, описывающего межатомные взаимодействия, взят потенциал REBO [4] с изменениями в параметризации, предложенными в [5].

Процесс столкновения моделировался в течение 1 пс. По истечении этого времени расчет эволюции системы останавливался, и производилась идентификация образовавшейся структуры.

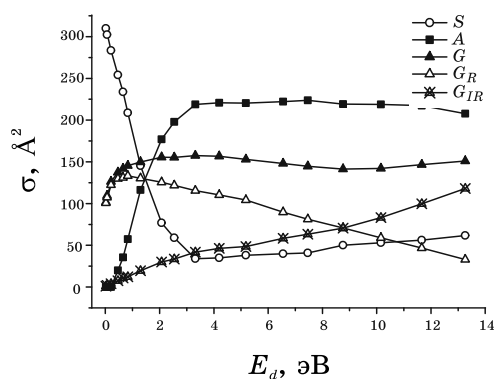
### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все результирующие структуры можно объединить в 3 группы:  $S$  (рассеяние), когда налетающая молекула  $C_2$  просто отражается от поверхности нанотрубки без изменения ее первоначальной структуры;  $A$  (присоединение — рис. 2, *a*), когда молекула  $C_2$  присоединяется к боковой стенке нанотрубки;  $G$  (рост), когда молекула  $C_2$  присоединяется к свободной кромке нанотрубки. В последнем случае можно выделить еще 2 подгруппы:  $G_R$  (регулярный рост — рис. 2, *b*), когда происходит достраивание регулярной структуры нанотрубки, и  $G_{IR}$  (образование дефекта на кромке нанотрубки — рис. 2, *в*), когда в результате столкновения с молекулой  $C_2$  регулярная структура нанотрубки нарушается и образуется дефект, который в дальнейшем может релаксировать за счет теплового движения атомов нанотрубки.

Зависимость эффективных сечений  $\sigma_{ch}$  каналов взаимодействия



**Рис. 2.** Основные типы результирующих структур после взаимодействия молекулы  $C_2$  с однослойной углеродной нанотрубкой типа (10, 10) из 320 атомов: а) присоединение молекулы  $C_2$  к боковой стенке нанотрубки; б) присоединение молекулы  $C_2$  к кромке с достраиванием регулярной структуры нанотрубки; в) присоединение молекулы  $C_2$  к кромке с нарушением регулярной структуры нанотрубки (образованием дефекта).



**Рис. 3.** Эффективные сечения различных каналов взаимодействия молекулы  $C_2$  с однослойной углеродной нанотрубкой типа (10, 10) из 320 атомов в зависимости от кинетической энергии  $E_d$  молекулы:  $S$  — рассеяние;  $A$  — присоединение молекулы  $C_2$  к боковой стенке нанотрубки,  $G$  — присоединение молекулы  $C_2$  к свободной кромке нанотрубки;  $G_R$  — присоединение молекулы  $C_2$  к свободной кромке нанотрубки с достраиванием ее регулярной структуры;  $G_{IR}$  — образование дефекта на кромке нанотрубки.

молекулы  $C_2$  с нанотрубкой от кинетической энергии  $E_d$  молекулы для нанотрубки типа (10, 10) (методика расчета эффективных сечений аналогична использованной в работе [3]), открытой с обоих концов и состоящей из 320 атомов, представлена на рис. 3 (температура нанотрубки взята равной 0 К).

Зависимости  $\sigma_S(E_d)$  и  $\sigma_A(E_d)$  характеризуются пороговым значением  $E_{d\text{пор}} \approx 0,2$  эВ. Энергия молекулы  $C_2$   $E_d < E_{d\text{пор}}$  не достаточна

для того, чтобы преодолеть потенциальный барьер (кинетический барьер реакции) и присоединиться к боковой стенке нанотрубки, и происходит простое рассеяние молекулы C<sub>2</sub> на нанотрубке. Следует отметить, что величина  $E_{dпор}$  изменяется с диаметром нанотрубки: чем больше диаметр, тем больше  $E_{dпор}$ . Объяснение здесь тоже, что и в случае присоединения к нанотрубке атома углерода [6].

При превышении порогового значения происходит быстрый рост  $\sigma_A$  и в меньшей степени  $\sigma_G$  за счет  $\sigma_S$ . Однако при значении  $E_d > 3,3$  эВ вновь наблюдается рост  $\sigma_S$  и соответствующее ему уменьшение  $\sigma_G$  и  $\sigma_A$ . Возможной причиной такого поведения является то, что с увеличением кинетической энергии  $E_d$  молекула C<sub>2</sub> все меньше времени находится в области взаимодействия с нанотрубкой, и значительная часть исходной энергии налетающей молекулы не успевает за счет колебательного движения распределиться между атомами нанотрубки так, чтобы столкнувшаяся с нанотрубкой молекула оказалась в связанном состоянии.

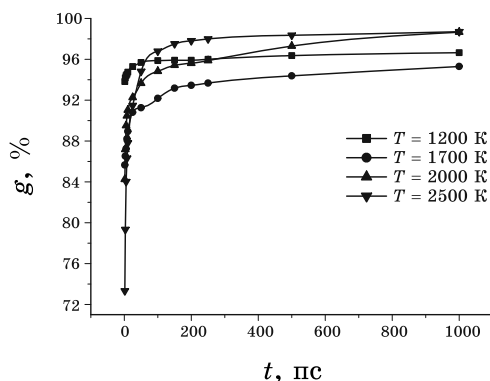
#### 4. ЭВОЛЮЦИЯ НАНОТРУБОК ПОСЛЕ ПРИСОЕДИНЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ C<sub>2</sub>

Процессы, происходящие после присоединения молекул C<sub>2</sub> к боковой стенке нанотрубки, подробно исследованы в работах [7–9]. В связи с этим, в данном разделе мы ограничимся рассмотрением процессов, протекающих после присоединения молекул C<sub>2</sub> к кромке нанотрубки.

Присоединение молекулы C<sub>2</sub> к кромке нанотрубки может происходить двумя путями: с достройкой регулярной структуры нанотрубки и с образованием дефекта. Соотношение эффективных сечений этих процессов зависит от энергии сталкивающейся с нанотрубкой молекулы и температуры нанотрубки. Образовавшаяся дефектная структура может релаксировать благодаря тепловому движению составляющих ее атомов и вновь формировать регулярную структуру (т.е. структуру, состоящую только из шестиугольников).

Для оценки способности нанотрубок восстанавливать регулярную структуру мы выполнили моделирование эволюции пула нанотрубок типа (10, 10) с различными дефектами, которые были получены в результате столкновения нанотрубок с правильной структурой с молекулами C<sub>2</sub> при температурах 1700–2500 К.

Для отбора нанотрубок в пул использовалась следующая схема. Все нанотрубки были классифицированы в соответствии с типом дефекта, возникшего при столкновении нанотрубки с молекулой C<sub>2</sub>. Затем мы отбирали по сто нанотрубок каждого типа и выполняли молекулярно-динамическое моделирование их эволюции в течение 1 наносекунды (или до тех пор, пока не восстанавливалась регулярная структура нанотрубки, если это происходило раньше). После этого



**Рис. 4.** Доля  $g$  нанотрубок типа (10, 10), которые сохранили/восстановили регулярную структуру после присоединения молекулы  $C_2$  к их кромке в зависимости от температуры  $T$  и времени эволюции  $t$ .

производился расчет доли нанотрубок, которые восстановили регулярную структуру. Удельный вес нанотрубок с определенным типом исходного дефекта в общей массе нанотрубок, восстановивших регулярную структуру, брался пропорционально соответствующей величине эффективного сечения (для этого предварительно рассчитывались эффективные сечения реакций образования всех дефектных структур при различных температурах). Результаты представлены на рис. 4.

Как следует из представленных данных, высокотемпературные нанотрубки обладают большой способностью сохранять регулярную структуру при росте. Так, нанотрубки сохраняли или восстанавливали регулярную структуру в течение 1 нс после присоединения молекулы  $C_2$  к их кромке в 98,7% случаев при температуре 2500 К, 98,6% при температуре 2000 К и в 95,3% случаев при температуре 1700 К. В течение 10 нс после присоединения эти значения равнялись 98,9% при температуре 2500 К и 99,8% при температуре 2000 К. Дальнейшая эволюция при температуре 2500 К не приводила к увеличению доли нанотрубок, восстановивших регулярную структуру, так как при данной температуре перестройка ковалентных связей вела к образованию новых пяти- и семиугольников и, в конечном счете, к закрытию нанотрубки (т.е. к образованию на кончике нанотрубки полуфуллереновой шапки).

Наши расчеты показали, что правильная структура, состоящая только из шестиугольников, энергетически более выгодна, чем любая дефектная структура, образовавшаяся в результате столкновения молекулы  $C_2$  с нанотрубкой, т.е. является неким локальным энергетическим минимумом. Более глубокий минимум может быть достигнут только при значительном сокращении длины кромки и соответствующем уменьшении числа ненасыщенных связей. Это

требует образования на кромке нескольких близко расположенных пяти- и семиугольников. Возникновение такой структуры связано с необходимостью процессов переключения ряда ковалентных связей, причем, по крайней мере, первые переключения (если за отправную точку взять правильную или слабodefектную структуру) обычно увеличивают потенциальную энергию системы. Это означает, что кинетические барьеры ниже в случае реакций, которые ведут к образованию (регенерации) регулярной структуры. Следовательно, направление эволюции дефектных нанотрубок к регенерации регулярной структуры является наиболее предпочтительным, причем, вероятность такого развития событий увеличивается с уменьшением температуры системы, так как в этом случае снижается вероятность реализации всей цепочки переключений связей, ведущей к сокращению длины кромки.

Вышеприведенные соображения можно применить и при оценке устойчивости кромок нанотрубок. Во время нашего моделирования открытая кромка нанотрубок типа (10, 10) сохраняла правильную структуру в течение 0,1 нс при температуре 3000 К, 0,7 нс при 2750 К и 20 нс при 2500 К (критерием нарушения регулярности было образование на кромке двух дефектов). Стоит упомянуть, что вышеуказанное время существования регулярности структуры зависит от диаметра нанотрубок. Так, при температуре 3000 К оно равнялось 0,06 нс для нанотрубок типа (5, 5) и 0,6 нс для нанотрубок типа (20, 20). Время до первых переключений связей для нанотрубок типа (5, 5) равнялось приблизительно 0,02 нс, что находится в хорошем соответствии с результатами расчетов *ab initio* [10].

Подводя итог, можно отметить, что возможность бездефектного роста нанотрубок с открытой кромкой определяют два условия. Во-первых, устойчивость регулярной структуры кромки нанотрубок (в случае нанотрубок типа (10, 10)) на протяжении времени роста может быть достигнута при температуре около 2000 К для времени синтеза порядка миллисекунд, и около 2200 К при времени синтеза порядка микросекунд, что хорошо согласуется с существующими оценками времени роста нанотрубок и температурой в зоне их синтеза в дуговом разряде [11, 12]. Во-вторых, время релаксации дефектов должно быть сравнимым с частотой присоединения молекул C<sub>2</sub> к кромке нанотрубки. Первое условие ограничивает допустимую температуру синтеза нанотрубок сверху, а второе — снизу. Использование катализатора может сдвигать указанные границы [13].

## 5. ВЫВОДЫ

В данной работе методом молекулярной динамики исследованы процессы столкновения молекул C<sub>2</sub> с однослойными углеродными нанотрубками, выделены основные типы результирующих структур и

рассчитаны эффективные сечения их образования. Показано, что процессы рассеяния и присоединения молекул  $C_2$  к боковой стенке нанотрубки носят пороговый характер в зависимости от кинетической энергии молекул  $C_2$ , и при превышении порога эффективные сечения этих процессов изменяются немонотонно. Установлено, что режим роста нанотрубок с открытой кромкой в атмосфере  $C_2$  может быть реализован в определенном диапазоне температур, что может оказаться полезным при разработке и совершенствовании ряда различных технологий, например, таких как клонирование нанотрубок [14].

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. O. A. Louchev, Y. Sato, and H. Kanda, *Phys. Rev. E*, **66**: 011601 (2002).
2. A. V. Krasheninnikov, K. Nordlund, P. O. Lehtinen, A. S. Foster et al., *Phys. Rev. B*, **69**: 073402 (2004).
3. M. A. Britch, F. N. Borovik, K. V. Dobrego, and L. I. Krasovskaya, *Carbon*, **25**: 471 (2007).
4. D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**: 783 (2002).
5. Д. И. Кушель, *Молодежь в науке—2007*: прил. к журн. *Вес. Нац. акад. наук Беларуси*, ч. 3: 147 (2008).
6. Д. И. Кушель, М. А. Брич, Л. И. Красовская, *Свиридовские чтения*, вып. 4: 20 (2008).
7. M. Sternberg, L. A. Curtiss, D. M. Gruen, G. Kedziora et al., *Phys. Rev. Lett.*, **96**: 075506 (2006).
8. L. Tsetseris and S. T. Pantelides, *Carbon*, **47**: 901 (2009).
9. Д. И. Кушель, М. А. Брич, Л. И. Красовская, *Вес. нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук*, № 3: 70 (2010).
10. J.-C. Charlier, X. Blasé, A. De Vita, and R. Car, *Appl. Phys. A*, **68**: 267 (1999).
11. S. Farhat, I. Hinkov, and C. D. Scott, *J. Nanosci. Nanotech.*, **4**: 377 (2004).
12. A. V. Krestinin, M. B. Kislov, and A. G. Ryabenko, *J. Nanosci. Nanotech.*, **4**: 390 (2004).
13. Y. H. Lee, S. G. Kim, and D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.*, **78**: 2393 (1997).
14. Y. Yao et al., *Nano Lett.*, **9**, No. 4: 1673 (2009).