

05

Генерация дефекта Стоуна–Уэльса в углеродной нанотрубке при деформации излома

© С.С. Моливер, Р.Р. Зимагуллов, А.Л. Семенов

Ульяновский государственный университет
E-mail: moliver@sv.uven.ru

Поступило в Редакцию 28 января 2011 г.

Квантово-химическое моделирование углеродной нанотрубки (8.0) в рамках единой параметризации INDO с другими конденсированными фазами углерода выявило некоторые свойства дефекта Стоуна–Уэльса — топохимического поворота 5–7–7–5 одной из связей графеновой сетки. Свертывание плоской углеродной сетки графена в нанотрубку ведет к уменьшению энергии образования дефекта примерно на 0.6 eV. Дефект вносит резонансные, а не дискретные, уровни энергии в электронный спектр трубки. При изломе трубки дефект имеет меньшую энергию образования в области сжатия. При значениях угла излома больше критического 1.7° появление дефекта уменьшает энергию трубки, происходит его механическая пластическая генерация.

Точечные дефекты каталитического роста графена и углеродных нанотрубок являются производными от димера C–C. Если в элементарных полупроводниках (алмаз, кремний, германий) естественные точечные дефекты — это вакансии, междоузлия, примесь замещения и их комплексы, то в нанотрубках — это дефект Стоуна–Уэльса (A.J. Stone, D.J. Wales, 1986) и адсорбированный димер. Адсорбированный димер в конечном счете встраивается в двумерную углеродную сетку нанотрубки [1], так что его можно считать разновидностью универсального преобразования Стоуна–Уэльса (SW), которое выступает либо в роли дефекта замещения (если поворот C–C на 90° возвращает сетку в идеальное состояние), либо в роли междоузельного дефекта (если тот же результат достигается удалением C–C). Конечно, идеальное состояние достигается еще и релаксацией ближайших соседних связей, но не их разрывом и переключением. Заметим, что описанный механизм дефектообразования подходит под определение топохимической реак-

ции преобразования четырех соседних шестичленных циклов по схеме 5–7–7–5 (SW) или 7–5–5–7 (встроенный димер).

Сразу после открытия углеродных нанотрубок была осознана роль дефектов в их механических свойствах. Однако лишь недавно удалось выявить квантово-механическим расчетом, что пластическая деформация растяжения может приводить к образованию дефектов типа SW и их комплексов [1].

В данной работе поставлена задача о генерации дефекта SW в углеродной нанотрубке малого диаметра типа зигзаг (8,0) под действием механической деформации в виде излома, когда механическое напряжение сконцентрировано в небольшой области нанотрубки; фактически в расчетах изменялась только координация атомов двух соседних уровней нанотрубки. Задача решена квантово-химическим методом (ограниченное приближение Хартри–Фока–Рутана (RHF) для открытых и замкнутых оболочек). Полуэмпирическая параметризация INDO выполнена ранее; она воспроизводит электронные свойства алмаза и его вакансионных дефектов [2], графита [3], фуллерена [4]. План работы состоял в том, чтобы увеличивая угол излома, найти такое его значение, при котором полная энергия нанотрубки с дефектом окажется меньше, чем нанотрубки без дефекта. Таким образом, требовалось сравнить адиабатические кривые полной энергии, как функции координат, у трех моделей:

- бездефектной нанотрубки (8, 0) с изломом,
- (8, 0) : SW, где дефект находится в области сжатия на изломе,
- (8, 0) : SW, где дефект находится в области растяжения на изломе.

Расчеты базировались на периодической модели расширенной элементарной ячейки нанотрубки (8,0), которая состоит из 192 атомов, распределенных по 24 уровням цилиндра, по 8 атомов на каждом уровне. Чтобы получить модель с изломом, исходную ячейку делим пополам плоскостью нулевого уровня (рис. 1). Эта плоскость проходит через середины восьми вертикальных связей (именно в этой плоскости окажется одна из этих связей после преобразования SW). Затем верхнюю половину трубки наклоняем на угол χ , а нижнюю — на тот же угол, но в обратную сторону. Таким образом получаем трубку с периодически повторяющимися изломами в одну и другую сторону, и на расширенную ячейку приходится две области из сжатых и растянутых связей. Преобразованием Стоуна–Уэльса, т.е. поворотом

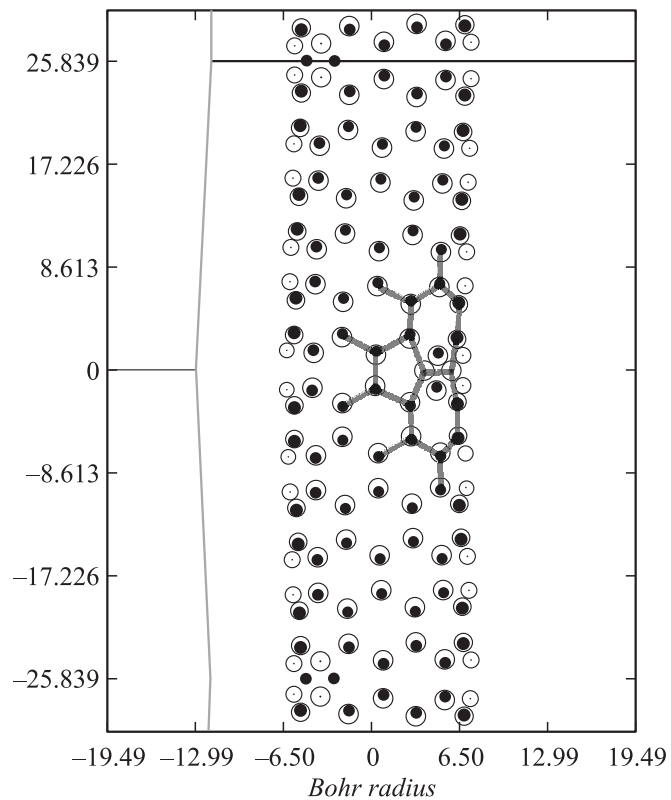


Рис. 1. Модель 2-градусного излома нанотрубки (8,0) с дефектом SW. Обозначены химические связи комбинации циклов 5–7–7–5 центрального дефекта, работающего на сжатие. Слева показан излом оси трубки. Горизонтальная ось проградуирована радиусом трубки, вертикальная — шестой частью длины расширенной ячейки.

наиболее сжатой или наиболее растянутой связи на 90° получаем модели (8, 0) : SW с дефектом в области сжатия ($\chi > 0$ на графиках) и в области растяжения ($\chi < 0$). На расширенную ячейку приходится два одинаковых дефекта. Прочерченные на рис. 1 связи в окрестности одного из дефектов показывают комбинацию 5–7–7–5 соседних углеродных циклов.

Деление трубок на металлические и изолирующие в зависимости от хиральности (m, n) работает только для больших диаметров, поскольку доказывається в приближении МО ЛКАО путем наложения хиральных граничных условий на модель графена. В нанотрубках же малого диаметра кулоновские и обменные многоэлектронные поправки отличаются от тех, что в графене, и могут изменить картину заполнения состояния [5]. Поэтому мы не считаем тривиальным, что наш квантово-химический расчет по методу RHF для открытой и замкнутой оболочек доказывает, что заполнение графена металлическое [3], а нанотрубок (8, 0) и (5, 5) изоляторное. По минимуму полной энергии найдено, что длина вертикальной связи d в трубке (8, 0) не отличается от графена, радиус $R = 2.24d$, а высота зигзага $z = 0.485d$ (в графене $0.5d$). Энергии связи бездефектных фаз углерода при использованной нами единой параметризации INDO: 5.74 eV/atom для полуметаллического графена (216 атомов, полносимметричное расширение, открытая оболочка $(K')^2(K'')^2$, [3]), 5.62 eV/atom для фуллера C_{60} [4], 5.68 eV/atom для нанотрубки (8, 0) и 5.69 eV/atom для (5, 5).

Энергия образования дефекта SW в графене найдена равной 2.1 eV, причем длина повернутой связи составляет 98% обычной, а сдвиги ближайших соседей очень невелики. Экспериментальных данных для этой величины нет, есть теоретические. Например, метод функционала плотности дает: 5.0 eV [6], 5.1 eV [7]. Разброс в результатах расчета какого-то одного параметра не является чем-то необычным, поскольку моделирование электронной структуры имеет целью воспроизвести определенный комплекс свойств. Так, для энергии образования SW в графите получено 5.2 и 4.8 eV при проверке качества двух обменно-корреляционных функционалов на одной модели [8].

Соотношение энергий образования дефекта SW в графене и нанотрубке — это уже комплекс свойств, который следует подтвердить разными методами расчета. Полные энергии моделей нанотрубки (8, 0), в том числе с дефектом и изломом, рассчитанные как описано выше, собраны на рис. 2. Энергия образования (8, 0):SW получается вычитанием двух кривых полной энергии на рис. 2 и делением разности пополам. При нулевом изломе, т.е. в свободной трубке, она равна 1.45 eV. Следовательно, свертывание углеродной сетки графена в нанотрубку (8, 0) ведет к уменьшению энергии дефекта Стоуна–Уэльса примерно на 0.6 eV. Именно такое свойство (уменьшение примерно на 1 eV) было обнаружено методом функционала плотности [6] для трубок (5, 5) и (9, 0).

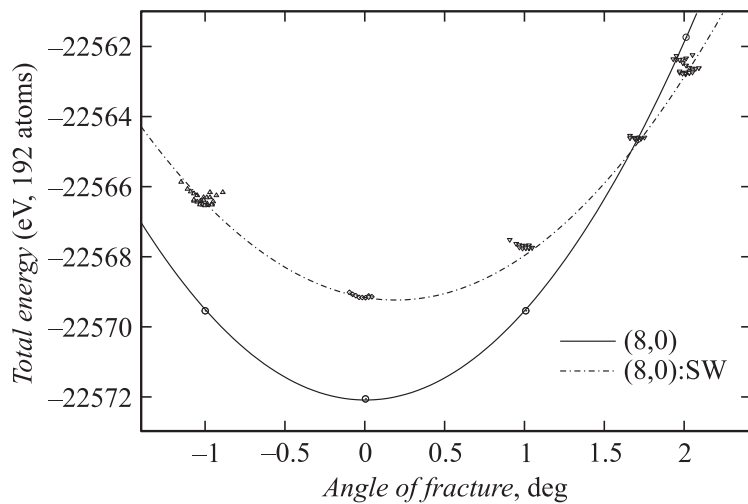


Рис. 2. Вычисленные полные энергии показаны значками: кружки для трубки (8,0), треугольники для трубки с дефектом SW. Сплошная и пунктирная идеальные параболы проведены методом наилучшего совпадения. Каждая серия треугольников — это расчет при фиксированном угле излома, том же самом, что у соответствующего кружка, а горизонтальное отклонение отображает вариацию координат атомов дефекта.

Энергия трубки (8,0) квадратично зависит от угла излома. Она была рассчитана при $\chi = 1^\circ$ и $\chi = 2^\circ$ без минимизации по координатам атомов. Парабола, проведенная через эти точки (рис. 2), точно интерполирует найденную позже точку генерации дефекта SW при $\chi = 1.7^\circ$. Кривая полной энергии позволяет оценить силу, необходимую для излома трубки (8,0) на этот угол. Упругая энергия в расчете на расширенную ячейку $\Delta E(\chi = 1.7^\circ) = 7.46 \text{ eV}$ накапливается в двух изломах. Поперечное смещение оси трубки, приведенное к одному излому, $x = 3(z + d) \sin \chi = 0.2 \text{ \AA}$, где $12(z + d)$ — длина расширенной ячейки (рис. 1). В итоге $F \approx \Delta E/x = 6 \cdot 10^{-8} \text{ N}$, что вполне достижимо на серийном микроскопе атомных сил.

Энергия дефектной трубки (8,0):SW тоже квадратично зависит от угла излома, но в отличие от бездефектной трубки зависимость не зеркальна! Дефект Стоуна–Уэльса имеет меньшую энергию об-

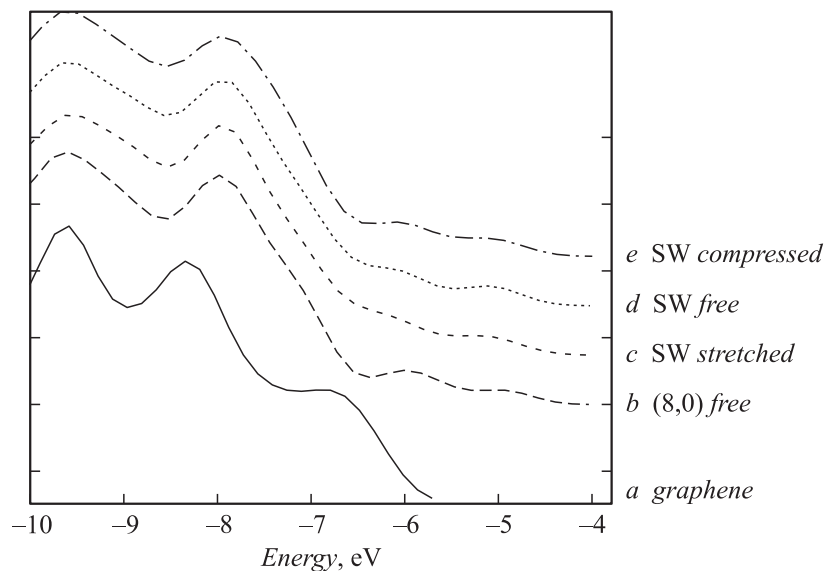


Рис. 3. Плотности заполненных состояний в относительных единицах, рассчитанные по спектрам молекулярных орбиталей. Начала отсчета смещены для удобства сравнения: *a* — графен, *b* — трубка (8,0) без излома, *c* — то же с изломом и дефектом SW в области растяжения, *d* — то же с дефектом без излома, *e* — то же с дефектом в области сжатия.

разования в области сжатия, и при 2-градусном изломе дефектная трубка энергетически выгоднее, чем бездефектная. Это и открывает возможность механической пластической генерации дефекта SW. Пересечение интерполяционных кривых полной энергии определяет критический угол излома $\chi = 1.7^\circ$, и расчет подтверждает, что при таком изломе преобразование SW не меняет энергии трубки (рис. 2).

Полная энергия — не единственный результат квантово-химического моделирования. Электронные спектры молекулярных орбиталей показывают, что как излом нанотрубки, так и генерацию в ней дефекта SW можно контролировать измерением плотности заполненных состояний (рис. 3). Ее расчет требует сглаживания, поскольку модель расширенной ячейки оперирует только частью k -точек. Для рисунка

использовано гауссово сглаживание при $\Delta = 0.3 \text{ eV}$:

$$\rho(E) = \frac{1}{N_a} \sum_a \exp[-(E - E_{a'})^2 / (2\Delta^2)],$$

где N_a — число заполненных состояний, a нумерует заполненные молекулярные орбитали. Как и спектры молекулярных орбиталей, плотности состояний показывают, что дефект Стоуна–Уэльса вносит резонансные, а не дискретные, уровни энергии в спектр трубки (8, 0).

В заключение остановимся на минимизации полной энергии дефекта SW в трубке (8, 0) при изломе. Варьировались цилиндрические координаты атомов повернутой пары C–C, т.е. расстояние до оси трубки R_{SW} и угол β_{SW} . Это варьирование отражено на рис. 2 горизонтальными отклонениями значений энергии от значения угла излома. Хотя изменения энергии при таком варьировании невелики, сами координаты представляют интерес для эксперимента:

| Излом | -1° | 0° | $+1^\circ$ | $+1.7^\circ$ | $+2^\circ$ | „идеальные“ |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| R_{SW} | $2.15d$ | $2.22d$ | $2.30d$ | $2.38d$ | $2.40d$ | $2.24d$ |
| β_{SW} | 13.3° | 12.9° | 12.3° | 11.9° | 11.8° | 12.9° |

Чтобы представить отклонение атомов от „идеальной“ графеновой сетки, приведены координаты, при которых атомы SW находятся на поверхности трубки, и длина связи как в графене. При критическом изломе 1.7° трубки (8, 0) дефект Стоуна–Уэльса образуется на стороне сжатия, несколько снаружи трубки и с укороченной связью.

Таким образом, квантово-химическое моделирование углеродной нанотрубки (8, 0) в рамках единой параметризации INDO с другими конденсированными фазами углерода выявило некоторые свойства дефекта Стоуна–Уэльса — топохимического поворота 5–7–7–5 одной из связей графеновой сетки. Свертывание плоской углеродной сетки графена в нанотрубку ведет к уменьшению энергии образования дефекта примерно на 0.6 eV . Дефект вносит резонансные, а не дискретные, уровни энергии в электронный спектр трубки. При изломе трубки дефект имеет меньшую энергию образования в области сжатия. При значениях угла излома больше критического 1.7° появление дефекта уменьшает энергию трубки, происходит его механическая пластическая генерация.

Работа финансировалась грантом 08-03-97000 Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] *Orlikowski D.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. N 20. P. 4132. Phys. Rev. B. 2000. V. 61. N 20. P. 14 194.
- [2] *Моливер С.С.* // ЖТФ. 2003. Т. 73. В. 11. С. 90.
- [3] *Моливер С.С.* // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 9. С. 1537.
- [4] *Moliver S.S., Rozhetskin D.D.* // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2008. V. 16. N 5–6. P. 517.
- [5] *Chen W.* et al. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. N 24. P. 246 802.
- [6] *Zhao Q., Buongiorno Nardelli M., Bernhole J.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. N 14. P. 144 105.
- [7] *Lusk M.T., Carr L.D.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. N 15. P. 175 503.
- [8] *Li L., Reich S., Robertson J.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. N 18. P. 184109.