

Структурная амплитуда углеродной нанотрубки

© С.С. Савинский

Удмуртский государственный университет,
Ижевск, Россия

E-mail: savinsky@uni.udm.ru

(Поступила в Редакцию 10 марта 2009 г.
В окончательной редакции 3 июня 2009 г.)

Дифракционная картина атомных систем с цилиндрической симметрией — полимеров и жидких кристаллов — представляет собой набор диффузионных пятен, расположенных на слоевых линиях. Углеродная нанотрубка имеет цилиндрическую симметрию, соответственно ее дифракционная картина обладает свойствами аналогичных систем: полимеров и жидких кристаллов. Проведен теоретический анализ структурной амплитуды однослойной углеродной нанотрубки.

1. Введение

Углеродная нанотрубка геометрически представляет собой набор дискретных атомных спиралей, и поэтому дифракционную картину, создаваемую нанотрубкой, можно понять из анализа дифракционной картины одиночной дискретной атомной спирали. Известно, что одиночная атомная спираль образует дифракционную картину в виде набора пятен, расположенных на слоевых линиях. Измерение расстояния между линиями позволяет определить пространственный период спирали, анализ симметрии дифракционных пятен дает возможность найти радиус спирали и соотношение между пространственным периодом и расстоянием между атомами вдоль спиральной линии. Для углеродной нанотрубки, представляющей собой набор одинаковых атомных спиралей, структурная амплитуда является суперпозицией структурных амплитуд каждой отдельной спирали, в результате чего дифракционная картина нанотрубки может быть достаточно сложной в зависимости от пространственной симметрии. Показано, что атомную структуру углеродной нанотрубки можно представить как совокупность $2n$ одинаковых атомных спиралей, n определяет поворотную ось симметрии нанотрубки, $n = 1, 2, 3 \dots$. Это обстоятельство упрощает задачу анализа особенностей структурной амплитуды углеродной нанотрубки.

Для анализа структурной амплитуды углеродной нанотрубки воспользуемся выражением [1], используемым для систем с цилиндрической симметрией,

$$F(q_{\parallel}, q_{\perp}, \psi) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} \rho d\rho \int_{-\infty}^{\infty} dz n(\rho, \varphi, z) \times \exp(iq_{\perp}\rho \cos(\varphi - \psi) + iq_{\parallel}z). \quad (1)$$

Здесь ρ, φ, z — цилиндрические координаты; $q_{\parallel}, q_{\perp}, \psi$ — цилиндрические координаты вектора рассеяния, q_{\parallel}, q_{\perp} — проекции вектора \mathbf{q} на ось OZ и плоскость XY , ψ — угол между проекцией вектора \mathbf{q} на плоскость XY

и осью OX . В формуле (1) $n(\rho, \varphi, z)$ — функция электронной плотности исследуемого объекта, поэтому интенсивность рассеяния на объекте определяется через квадрат модуля структурной амплитуды. Для преобразования (1) воспользуемся формулой Бесселя

$$\exp(iz \cos(\varphi)) = \sum_{j=-\infty}^{j=+\infty} J_j(z) \exp(ij(\pi/2 - \varphi)). \quad (2)$$

Заменяя экспоненту в (1) с помощью (2), получим для структурной амплитуды следующую формулу:

$$F(q_{\parallel}, q_{\perp}, \psi) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} \rho d\rho \int_{-\infty}^{\infty} dz n(\rho, \varphi, z) \times \sum_{j=-\infty}^{j=+\infty} J_j(q_{\perp}\rho) \exp(ij(\pi/2 + \psi)) \exp(-ij\varphi + iq_{\parallel}z). \quad (3)$$

2. Континуальное приближение

В качестве примера расчета структурной амплитуды (3) представим нанотрубку как непрерывную однородную спираль радиуса R , пренебрегая дискретным атомным строением трубки. Шаг спирали (сдвиг по оси OZ за полный оборот по спирали) обозначим через H (рис. 1, a). В силу предполагаемой однородности спирали для электронной плотности в рассматриваемом приближении имеют место следующие условия: $n(\rho, \varphi, z) = n(\rho, \varphi, z + H)$, $n(\rho, \varphi, z) = n(\rho, \varphi + 2\pi, z)$. Условие периодичности электронной плотности по двум переменным позволяет представить функцию плотности в виде двойного ряда Фурье. Для этого сделаем еще одно упрощающее предположение: на пространственном периоде функцию плотности электронов представим в виде произведения $\delta(\rho - R)\delta(z - \alpha\varphi)$, где $\alpha = \frac{H}{2\pi}$, $z = \alpha\varphi$ — уравнение спиральной линии ($-H/2 \leq z \leq H/2$), $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака, R — радиус нанотрубки. Подобное представление свя-

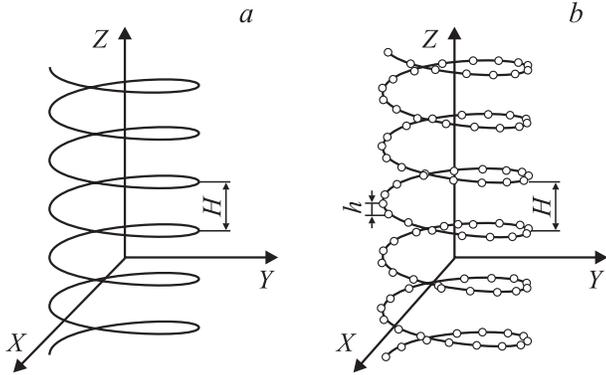


Рис. 1. Непрерывная *a* и дискретная *b* одиночные атомные спирали. Пространственный шаг спирали H , расстояние по оси OZ вдоль спирали между ближайшими атомами h .

зано с исходным предположением неравенства нулю электронной плотности на спиральной линии для $\rho = R$ и значений переменных z и φ , удовлетворяющих алгебраическому уравнению спирали, записанному в цилиндрических координатах. Периодичность функции электронной плотности спирали по переменной z позволяет разложить ее в ряд Фурье

$$n(\rho, \varphi, z) = \delta(\rho - R) \sum_{k=-\infty}^{\infty} a_k \exp\left(i \frac{2\pi k z}{H}\right),$$

$$a_k = \frac{1}{H} \int_{-H/2}^{H/2} \delta(z - \alpha\varphi) \exp\left(-i \frac{k2\pi z}{H}\right) dz$$

$$= \frac{1}{H} \exp\left(-i \frac{2\pi k \alpha \varphi}{H}\right) = \frac{1}{H} \exp(-ik\varphi). \quad (4)$$

Заметим, что представление электронной плотности спирали в виде (4) удовлетворяет соотношению $n(\rho, \varphi, z) = n(\rho, \varphi + \Delta\varphi, z + \alpha\Delta\varphi)$, где $\Delta\varphi$ — произвольный угол. Подставляя (4) в формулу (3), имеем для структурной амплитуды непрерывной спирали [2]

$$F(q_{\perp}, q_{\parallel}, \psi) = \frac{2\pi R}{H} \sum_j J_j(q_{\perp} R) \delta\left(q_{\parallel} - \frac{2\pi j}{H}\right) \times \exp\left(ij \left[\frac{\pi}{2} - \psi\right]\right). \quad (5)$$

Из формулы (5) следует, что структурная амплитуда не равна нулю для дискретных значений $q_{\parallel} = \frac{2\pi j}{H}$, поэтому интенсивность рассеяния плоской волны на вектор \mathbf{q} с заданным значением проекции этого вектора на ось OZ пропорциональна квадрату функции Бесселя с номером j , вычисленной для значения аргумента, равного $j_{\perp} R$.

Таким образом, дифракционная картина рассеяния от спирали, согласно (5), представляет собой слоевые линии, модулированные по интенсивности, которая про-

порциональна квадрату функции Бесселя, вычисленной при значении аргумента, равном $q_{\perp} R$. Слойевым линиям сопоставим целое число j , однозначно определяющее значение q_{\parallel} и номер функции Бесселя в формуле (5). Для слоевой линии с $j = 0$ (центральная слоевая линия) максимальное значение квадрата модуля структурной амплитуды достигается при значении безразмерного параметра $q_{\perp} R = 0$. Слойевые линии с $j \neq 0$ имеют максимальную интенсивность при значениях параметра $q_{\perp} R$, для которых функция Бесселя $J_j(q_{\perp} R)$ принимает экстремальные значения.

Нанотрубка может обладать поворотной симметрией и содержать много атомных спиралей [3]. В рассматриваемом нами приближении атомные спирали мы заменили на непрерывные спирали. Структурную амплитуду нанотрубки представим как суперпозицию структурных амплитуд каждой отдельной спирали. В рассматриваемом приближении спирали лежат на цилиндрической поверхности радиуса R и имеют одинаковый пространственный период, равный H . По аналогии с изложенным выше функцию плотности электронов на пространственном периоде для выделенной спирали представим в виде произведения $\delta(\rho - R)\delta(z - \alpha(\varphi - \varphi_s))$, где $\alpha = \frac{H}{2\pi}$, $z = \alpha(\varphi - \varphi_s)$ — уравнение линии s -й спирали ($-H/2 \leq z \leq H/2$). Из (5) нетрудно получить структурную амплитуду для рассматриваемого нами случая многих спиралей

$$F(q_{\perp}, q_{\parallel}, \psi) = \frac{2\pi R}{H} \sum_{j,s} J_j(q_{\perp} R) \delta\left(q_{\parallel} - \frac{2\pi j}{H}\right) \times \exp\left(ij \left[\frac{\pi}{2} - \psi + \varphi_s\right]\right). \quad (6)$$

В формуле (6) суммирование ведется по двум индексам j и s , первый индекс определяет номер слоевой линии, второй индекс — номер спирали на поверхности нанотрубки. Для трубок, не обладающих поворотной осью симметрии, минимальное количество спиралей равно двум. Если есть поворотная ось симметрии порядка n , то имеется $2n$ спиралей, и соответственно число слагаемых в формуле (6) для структурной амплитуды равно $2n$. В последнем случае фаза φ_s в (6) принимает с точностью до постоянной значения, кратные $2\pi/n$, и поэтому постоянная может иметь два значения — одно может быть выбрано равным нулю (путем поворота системы координат вокруг оси OZ), второе значение может быть определено из геометрических соображений через индексы хиральности нанотрубки. В формуле (6) для фиксированной слоевой линии легко могут быть вычислены суммы по индексу s , который определяет номер спирали $s = 0, 1, \dots, n-1$ в своем „семействе“. Напомним, что этих „семейств“ два. В результате формула для структурного фактора (6) при фиксированном индексе j будет содержать два слагаемых, сумма которых не равна нулю при j , кратных n , включая и $j = 0$.

Формула для структурного фактора многих спиралей (6) может быть получена из (5) с использованием простых геометрических соображений. Для многих спиралей фаза φ_s в (6) определяет полярную координату пересечения спирали с плоскостью XY , в формуле (5) эта фаза равна нулю, поворотом системы координат XYZ вдоль оси OZ легко получить из формулы (5) структурный фактор спирали с фазой φ_s заменой ψ на $\psi - \varphi_s$.

3. Дискретное приближение

Учтем атомную дискретность спиралей нанотрубки. Для начала рассмотрим бесконечную дискретную спираль, представляющую собой набор точек, расположенных на винтовой линии с расстоянием между точками вдоль оси OZ , равным h (рис. 1, *b*). Математически функцию электронной плотности в данном случае можно представить как произведение функции плотности однородной винтовой линии (4) на сумму дельта-функций, аргумент каждой из которых равен нулю на равноотстоящих плоскостях, параллельных плоскости XY . Расстояние между этими плоскостями равно h , поэтому в данном приближении функция электронной плотности может быть представлена в виде

$$n(\rho, \varphi, z) = \frac{1}{H} \delta(\rho - R) \times \sum_{k=-\infty}^{\infty} \exp\left(i \frac{2\pi k z}{H} - ik\varphi\right) \sum_{l=-\infty}^{l=+\infty} \delta(z - lh). \quad (7)$$

Для преобразования формулы (7) воспользуемся формулой Пуассона

$$\sum_{l=-\infty}^{l=+\infty} \delta(z - lh) = \sum_{l=-\infty}^{l=+\infty} \exp(2\pi i (lz/h)),$$

в результате (7) может быть преобразовано к следующему виду:

$$n(\rho, \varphi, z) = \frac{1}{Hh} \sum_{l,k} \exp\left(iz \left[\frac{2\pi k}{H} + \frac{2\pi l}{h}\right] - ik\varphi\right) \times \delta(\rho - R). \quad (8)$$

Подставляя в (8) формулу (3), получим формулу для структурного фактора дискретной спирали

$$F(q_{\parallel}, q_{\perp}, \psi) = \frac{2\pi R}{Hh} \sum_{l,k} J_l(q_{\perp} R) \exp\left[-il\left(\psi + \frac{\pi}{2}\right)\right] \times \delta\left(q_{\parallel} - \frac{2\pi l}{H} - \frac{2\pi k}{h}\right). \quad (9)$$

Формула для структурного фактора непрерывной винтовой линии (5) отличается от формулы (9) дополнительным суммированием по целому числу k . На фиксированной слоевой линии, определяемой значением q_{\parallel} , в

формуле (9) содержится много слагаемых, и суммирование по значениям целых чисел l и k зависит от отношения H/h , которое может быть целым, рациональным или иррациональным числом. Рассмотрим отношение $H/h = J$, где J — целое число, в этом случае дискретные значения q_{\parallel} определяются из формулы $q_{\parallel} = \frac{2\pi j}{H}$, где $j = l + Jk$ — номер слоевой линии. В отличие от непрерывной спирали структурный фактор на слоевой линии с номером j представляет собой сумму из функций Бесселя; например, для $j = 0$ в сумме есть слагаемое с номером функции Бесселя $l = 0$, которое и определит в основном модуляцию интенсивности рассеяния вдоль слоевой линии. Аналогично на слоевой линии с $j = J$ выражение для амплитуды рассеяния снова содержит функцию Бесселя с номером, равным нулю, которая определит модуляцию интенсивности вдоль слоевой линии. Ситуация повторится для всех слоевых линий с номерами j , кратными J , этот факт позволяет экспериментально определить значение h .

Для рационального отношения $H/h = M/N$, где M, N — целые числа, значения q_{\parallel} определяется из формулы $q_{\parallel} = \frac{2\pi j}{H}$, $j = l + kM/N$ является дробным числом, маркирующим слоевые линии. В структурную амплитуду на слоевой линии функции Бесселя с номером $l = 0$ будут входить для значений j , кратных отношению M/N .

В случае иррациональных значений H/h нет возможности идентифицировать слоевые линии.

С помощью (9) легко получить формулу для структурного фактора однослойной углеродной нанотрубки, геометрически представляющей собой $2n$ атомных дискретных спиралей, где n определяет поворотную ось симметрии трубки. Геометрически положение атомных дискретных спиралей в однослойной углеродной нанотручке можно представить как результат „наклейки“ атомной полосы, вырезанной из одиночной графитной плоскости, на поверхность цилиндра. На рис. 2 схематически показана процедура выбора этой полосы с помощью вектора \mathbf{C} , который определяется в базисе векторов элементарной ячейки двумерной атомной решетки соответствующей графитной плоскости. Базисные векторы элементарной ячейки на графитной плоскости

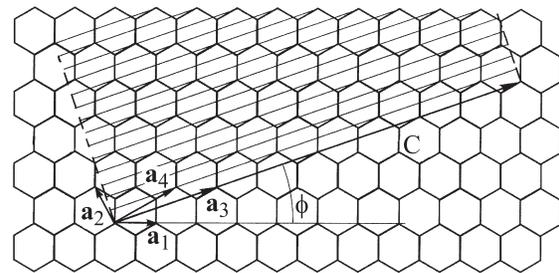


Рис. 2. Фрагмент плоскости графита с выделенными базисными векторами элементарной ячейки \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 и \mathbf{a}_3 , \mathbf{a}_4 , ϕ — угол хиральности, $\mathbf{C} = i_1 \mathbf{a}_1 + i_2 \mathbf{a}_2$.

могут быть выбраны различными способами. Так, на рис. 2 показаны наряду с векторами \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 векторы \mathbf{a}_3 и \mathbf{a}_4 . Задание вектора $\mathbf{C} = i_1 \mathbf{a}_1 + i_2 \mathbf{a}_2$ определяет индексы хиральности однослойной нанотрубки (i_1, i_2) и угол хиральности ϕ . Вектор \mathbf{a}_3 направлен по \mathbf{C} , построение вектора \mathbf{a}_4 может быть пояснено из следующих геометрических соображений: равенства площадей элементарных ячеек, построенных на векторах $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ и векторах $\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_4$. Имеющаяся неоднозначность выбора векторов $\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_4$ приводит к различному выбору атомных спиралей, эту неоднозначность можно устранить путем выбора векторов $\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_4$ наименьшей длины.

На рис. 2 показаны линии, параллельные вектору \mathbf{C} , на поверхности цилиндра эти линии представляют собой сечения цилиндрической поверхности плоскостями. На линиях сечений находятся атомы углерода, принадлежащие различным атомным спиральям. Так как элементарной ячейке графитной плоскости принадлежат два атома, на поверхности нанотрубки имеются два семейства атомных спиралей.

По аналогии с выводом формулы (6) можно получить структурную амплитуду нанотрубки, представляющей собой набор дискретных атомных спиралей,

$$F(q_{\parallel}, q_{\perp}, \psi) = \frac{2\pi R}{Hh} \sum_{l,k,s} J_l(q_{\perp} R) \times \exp \left[-il \left(\psi - \varphi_s \frac{2\pi z_s}{h} + \frac{\pi}{2} \right) \right] \delta \left(q_{\parallel} - \frac{2\pi l}{H} - \frac{2\pi k}{h} \right), \quad (10)$$

где s — номер атомной спирали, φ_s, z_s — пространственные параметры атомных дискретных спиралей, которые могут быть определены геометрически через векторы $\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_4$ (рис. 2). В формуле (10) фаза φ_s принимает с точностью до постоянной значения, кратные $2\pi/n$, и поэтому постоянная имеет два значения — одно может быть выбрано равным нулю (путем поворота системы координат вокруг оси OZ), второе значение может быть вычислено из геометрических соображений через индексы хиральности нанотрубки. В (10) z_s принимает также два значения — одно может быть выбрано равным нулю, второе значение определяется геометрически из рис. 2.

4. Заключение

Обсудим возможность экспериментального наблюдения дифракционной картины от углеродной нанотрубки в зависимости от ориентации оси нанотрубки относительно падающего излучения.

В случае направления излучения вдоль оси нанотрубки будем предполагать, что дифракционная картина формируется на плоском экране, параллельном плоскости XU . Понятно, что все направления рассеяния, для которых фиксировано q_{\parallel} , лежат на поверхности конуса с осью, направленной вдоль оси OZ , и слоевая линия на экране геометрически представляет окружность.

В случае перпендикулярного падения излучения относительно оси нанотрубки будем предполагать, что дифракционная картина от углеродной нанотрубки формируется на экране, представляющем собой цилиндрическую поверхность с образующей, параллельной оси OZ , и радиусом, равным расстоянию между экраном и объектом рассеяния. Все направления рассеяния, для которых фиксировано значение q_{\parallel} , лежат на поверхности конуса, ось симметрии которого направлена по OZ . Пересечение поверхности конуса и поверхности цилиндрического экрана дает на экране слоевую линию, уравнение которой в цилиндрических координатах имеет вид $z = \text{const}$, $\rho = \text{const}$ (ρ — радиус цилиндрической поверхности экрана).

Для излучения, направленного под углом к оси нанотрубки, будет наблюдаться геометрическое смещение и искажение дифракционной картины по отношению к рассмотренным предыдущим случаям.

Список литературы

- [1] Б.К. Вайнштейн. Современная кристаллография. Т. 1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. Наука, М. (1979). 645 с.
- [2] Ч. Кантор, П. Шиммель. Биофизическая химия. Мир, М. (1984). Т. 2. 493 с.
- [3] П. Харрис. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века. Техносфера, М. (2003). 336 с.