

Эффект слипания ветвей Y-соединения углеродных нанотруб

Л. А. Чернозатонский¹⁾, И. В. Пономарева¹⁾

Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 30 июля 2003 г.

Предсказывается эффект слипания ветвей Y-соединения из однослойных углеродных нанотруб (длинной 10 нм) при их сближении под воздействием нагрузки (~ 10 нН) на концы ветвей. Моделирование перехода в новое состояние с параллельными ветвями, связанными молекулярным взаимодействием, и вычисление энергетических характеристик проведены методом молекулярной динамики. Показано, что Y-соединение с параллельными ветвями стабильно до температуры 2000 К. Установлено существование порогового расстояния между концами ветвей, начиная с которого ветви самопроизвольно слипаются под воздействием только лишь молекулярного притяжения. Если же нагрузка снимается до достижения порогового расстояния, то происходят колебания такого “нанокамертона” с частотой ~ 100 ГГц.

PACS: 61.46.+w

В настоящее время Y-соединения из углеродных нанотруб привлекают интерес исследователей из-за их удивительных геометрических и электронных свойств [1–3]. В них соединение трех нанотруб осуществляется за счет введения топологических дефектов (пентагонов, гептагонов и/или октагонов) в совершенную гексагональную решетку структуры, при этом sp^2 -координация каждого атома сохраняется [4–7]. Такой интерес был прежде всего стимулирован появлением работ по их макроскопическому синтезу и наблюдению нелинейных вольт-амперных характеристик Y-соединений [7–9]. Однако механические характеристики таких структур пока не изучались ни теоретически, ни экспериментально.

В данной работе проводится моделирование Y-соединений однослойных углеродных труб длиной в несколько десятков нанометров, с острым углом между ветвями под воздействием внешней нагрузки. Приложение нагрузки к концам ветвей Y-соединения приводит к их сближению до расстояния 3.4 \AA . Оказалось, что слабого взаимодействия Ван-дер-Ваальса (ВдВ) между сближившимися ветвями достаточно для их удержания в параллельном состоянии и после снятия нагрузки. Этот эффект – прямое осуществление предсказания Р. Фейнмана, сделанного в 1960 г. [10]: “Для наноматериалов существует еще и проблема “слипания” под воздействием сил межмолекулярного взаимодействия, которая может приводить к эффектам, необычным для макроскопических масштабов”.

Постановка задачи. Молекулярно-динамическое (МД) моделирование проводилось с использованием

потенциала Бреннера [11] для ковалентных связей между атомами углерода и потенциала Леннарда–Джонса для расчета дальнедействующих сил. Отметим, что потенциал Бреннера применяется для изучения динамических [12] и механических [13, 14] свойств углеродных нанотруб, так как он позволяет моделировать структуры с большим (10^4) количеством атомов и обеспечивает получение надежных результатов при сравнении с более точными квантовыми методами расчета [15–18].

Мы рассмотрели два Y-соединения из однослойных углеродных нанотруб “кресельного” типа [19]. Стволом каждого соединения являлась труба (20,20), а ветвями – труба (13,13). Оба соединения имели одинаковую конфигурацию топологических дефектов – 6 гептагонов, расположенных вблизи устья (см. вставку на рис.1), но отличались длиной ветвей. Длина ветвей одного из соединений составляла 100 \AA , а второго – 210 \AA . Первое из них мы будем называть соединением с короткими ветвями (СКВ), а второе – соединением с длинными ветвями (СДВ). Оптимизация их геометрии в рамках описанного метода МД показала, что выбранная топология обеспечивает острый угол 23° между ветвями, что хорошо согласуется с геометрией экспериментально наблюдаемых Y-соединений [8, 7].

Перед началом МД моделирования Y-соединение помещалось между двумя графитовыми плоскостями (ГП), параллельными оси ствола (рис.1), а начальное расстояние между каждой ГП и ближайшим к ней атомом ветви составляло 8 \AA . Моделирование внешней нагрузки на ветви происходило путем сближения ГП с заданной скоростью. На каждом МД шаге длительностью $5 \cdot 10^{-4}$ пс координаты графи-

¹⁾e-mail: cherno@sky.chph.ras.ru; iponomar@sky.chph.ras.ru

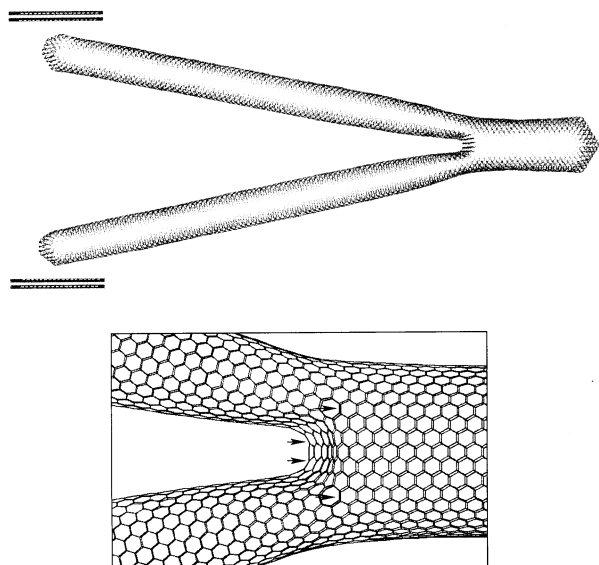


Рис.1. Взаимное расположение графитовых плоскостей и Y-соединения с длинными ветвями в начале моделирования. Вставка: область раздвоения Y-соединения, положение гептагонов показано стрелками

товых плоскостей жестко фиксировались, что соответствует моделированию взаимодействия Y-соединения с ГП большого размера. Движение ГП с заданной скоростью достигалось путем изменения их координат перед каждым шагом МД. Для определения оптимальной скорости сближения ГП мы провели серию численных экспериментов с различными скоростями ГП. Было установлено, что скорости выше $2 \text{ \AA}/\text{ps}$ приводят к разрушению структуры ветвей, в то время как при малых скоростях сближения ГП Y-соединение успевает развернуться и выскользнуть из-под ГП. Заметим, что в эксперименте Y-соединение обычно лежит на подложке и поэтому упомянутого проскальзывания не должно происходить. Однако моделирование подложки привело бы к существенному увеличению количества атомов в системе, а следовательно, – времени вычислений. Вместе с тем это не вызвало бы каких-либо качественных изменений в изучаемом процессе. Поэтому данную скорость следует рассматривать как эффективную скорость ГП в рамках численного эксперимента. Под воздействием выбранного режима нагрузки ветви Y-соединений сближались без существенной деформации их формы, причем скорость их сближения была близка к скорости сближения ГП. Было установлено, что длительное воздействие нагрузки приводит к возникновению новой геометрической конфигурации Y-соединения: соединению с параллельными ветвями. Такое состо-

яние является стабильным вплоть до температуры 2000 К.

Y-соединение с короткими ветвями. В начале моделирования расстояние между ГП равнялось 92 \AA . Врем моделирования составило 27.5 пс. Величина силы, действующей со стороны ГП на одну из ветвей СКВ при приложении нагрузки, показана на рис.2а. Здесь отрицательное значение силы соответствует

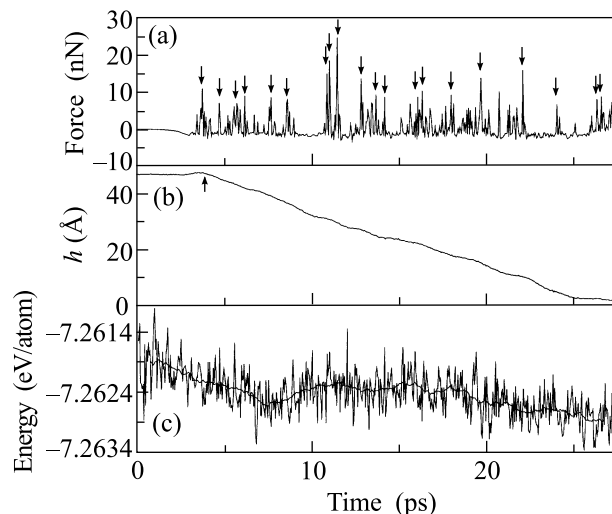


Рис.2. Основные характеристики, измеряемые в процессе моделирования: (а) временная зависимость силы, действующей со стороны ГП на одну из ветвей СКВ. Пики, по которым производилось усреднение, отмечены стрелками; (б) изменение расстояния между ветвями СКВ в процессе моделирования; (с) изменение полной энергии системы в процессе моделирования

притяжению между ветвью Y-соединения и ГП. Из графика видно, что в течение первых 3 пс сила плавно уменьшается от 0 до -1.7 нН . Далее характер поведения силы резко меняется, что приводит к возникновению множества “отталкивательных” пиков. Для объяснения этих особенностей рассмотрим взаимодействие ветвей соединения с ГП в процессе моделирования. Минимум силы (-1.7 нН) наблюдается, когда расстояние между ветвью и ГП соответствует межслоевому расстоянию в графите (3.4 \AA). В это же самое время расстояние между ветвями СКВ несколько увеличивается (это увеличение отмечено стрелкой на рис.2б), что свидетельствует о притяжении между ГП и ветвью. Отметим, что под расстоянием между ветвями (h) мы понимаем расстояние между двумя ближайшими атомами различных ветвей Y-соединения, расположенными вблизи его вершины. На графике приведена проекция этого расстояния на направление движения плоскостей. Спустя 3.4 пс с момента начала моделирования знак силы из-

меняется, и она становится отталкивающей, а спустя еще 0.4 пс (800 шагов МД) ветви начинают сближаться, а сила осциллировать. Расстояние между ветвями уменьшается практически линейно (см. рис.2b), причем значение ($2.08 \text{ \AA}/\text{пс}$) средней скорости сближения ветвей, аппроксимированное по этому графику, близко к скорости сближения ГП ($2.00 \text{ \AA}/\text{пс}$). Начиная с этого момента, расстояние между СКВ ветвями и ГП колеблется в пределах межслоевого расстояния в графите ($3.3\text{--}3.5 \text{ \AA}$), обеспечивая тем самым ВдВ взаимодействие. Причем сближение ветви и ГП до расстояния, меньшего чем 3.4 \AA приводит к возникновению отталкивающей силы, а увеличение этого расстояния – к притяжению. Таким образом, ВдВ взаимодействие выступает в качестве “буфера”, через который движение передается от графитовых плоскостей к ветвям Y-соединения. Такое взаимное движение ветвей и ГП мы будем называть режимом устойчивого взаимодействия. Сделаем два основных предположения о поведении силы в режиме устойчивого взаимодействия: 1) осцилляции силы в режиме устойчивого взаимодействия обусловлены моделированием: дискретное движение ГП приводит к дискретному изменению расстояния между ГП и ветвями Y-соединения, а значит, – к дискретному изменению силы; 2) в реальности, при достижении режима устойчивого взаимодействия, сила, действующая со стороны ГП на ветви, должна быть постоянной и направленной по движению плоскостей. Для проверки обоих предположений мы построили график зависимости полной энергии системы от времени моделирования, показанный на рис.2с. Из него видно, что энергия системы также осциллирует, что служит подтверждением искусственной природы этих осцилляций (предположение 1). Усредненное значение энергии (жирная кривая на рис.2с) свидетельствует о том, что процесс протекает безбарьерно, а значит, сила, действующая со стороны ГП на Y-соединение, должна быть постоянной (предположение 2).

Основываясь на втором предположении, для оценки силы, которую необходимо приложить для изменения формы Y-соединения, мы провели усреднение по основным отталкивательным пикам, помеченным стрелками на рис.2. Заметим, что именно отталкивательные пики характеризуют сопротивление Y-соединения деформации. Усреднение дает нам 10 нН в качестве верхней оценки для силы, что соответствует 1 ГПа давления на “площадку воздействия” в 10 nm^2 .

После 27.5 пс моделирования ветви СКВ сблизились до расстояния 3.4 \AA , что соответствует Y-соединению с параллельными ветвями. После этого мы удалили ГП и провели МД моделирование в те-

чении 25 пс для Y-соединения с параллельными ветвями при температуре 300 К. СКВ после моделирования показано на рис.3а. Такое состояние с параллель-

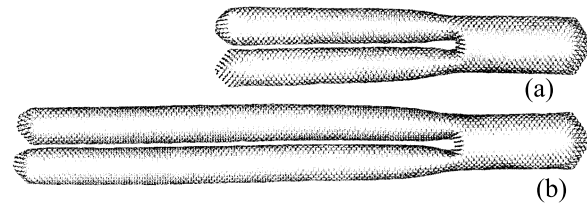


Рис.3. Y-соединения после воздействия нагрузки: (а) Y-соединение с короткими ветвями; (б) Y-соединение с длинными ветвями

ными ветвями оказалось на 5.5 эВ ниже по энергии, чем начальное состояние с углом 23° между ветвями. Для исследования перехода между этими состояниями мы: (а) построили кривую потенциальной энергии Y-соединения в зависимости от расстояния между ветвями (см. вставку на рис.4); (б) исследо-

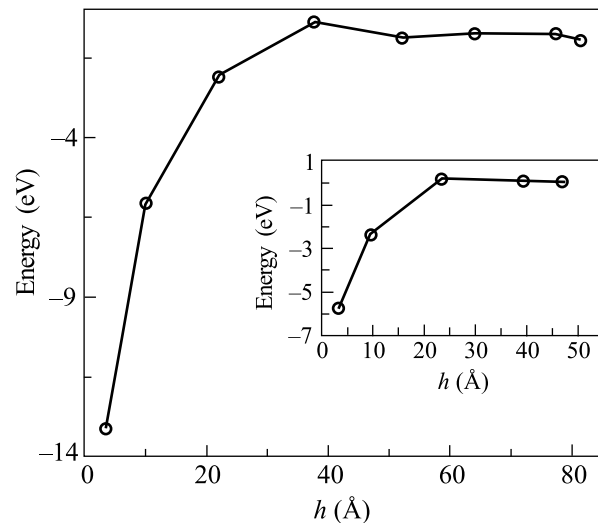


Рис.4. Изменение потенциальной энергии СДВ при сближении его ветвей. На вставке показано изменение энергии СКВ при сближении его ветвей

вали поведение Y-соединения в состояниях, соответствующих окрестности предполагаемого экстремума на этой кривой. Для этого весь процесс воздействия внешней нагрузки на СКВ (временной интервал 0–27.5 пс) был разбит на четыре последовательных интервала. В конце каждого такого, интервала мы удаляли ГП для того, чтобы исключить из рассмотрения их взаимодействие с СКВ, и вычисляли величину потенциальной энергии СКВ. Из графика видно, что процесс перехода, вероятно, протекает безбарьерно. Плато на кривой потенциальной энергии

свидетельствует о том, что для осуществления такого перехода необходимо прикладывать постоянную внешнюю силу (в нашем случае – это сила со стороны ГП). При дальнейшем уменьшении расстояния между ветвями СКВ энергетическое плато сменяется монотонным уменьшением энергии, что предполагает дальнейший переход в состояние локального энергетического минимума без приложения внешней силы. Таким образом, экстремальная по энергии точка лежит в интервале 14.5–23 Å. Для исследования этого предположения мы провели дополнительное моделирование. В момент времени, когда расстояние между ветвями составило 23 Å (правая граница интервала), мы изменили направление движения ГП на противоположное, то есть “заставили” графитовые плоскости раздвигаться, тем самым постепенно уменьшая силу, действующую на Y-соединение со стороны ГП, до нуля. После 20 пс моделирования расстояние между ветвями СКВ составило уже 50 Å, а следующие 60 пс моделирования показали, что ветви СКВ колеблются, причем равновесное расстояние между ними равно 42 Å (по оценке среднего значения между первым максимумом и первым минимумом). Оно очень близко к расстоянию между ветвями СКВ в начале моделирования (см. вставку к рис.4), что предполагает возвращение системы после прекращения колебаний в исходное состояние с острым углом между ветвями. Однако полное исследование колебаний ветвей представляет серьезную проблему с точки зрения необходимого для этого компьютерного времени.

В следующей серии модельного эксперимента мы изменили направление движения плоскостей на противоположное в момент, когда расстояние между ветвями СКВ составило 14.5 Å (левая граница интервала в окрестности предполагаемой экстремальной точки). Моделирование в течении 5 пс показало, что Y-соединение переходит в состояние с параллельными ветвями независимо от направления движения ГП.

Таким образом, проведенные вычисления подтверждают существование критического расстояния (в интервале 14.5–23 Å) между ветвями СКВ, начиная с которого ветви сближаются самопроизвольно, без приложения внешней силы. Возможность такого самопроизвольного “слипания” обусловлена уменьшением потенциальной энергии деформируемого соединения (см. вставку к рис.4).

С целью проверить стабильность Y-соединения с параллельными ветвями мы провели его МД моделирование при температурах 600, 800, 1000, 2000 К. Было установлено, что при этих температурах ветви СКВ не расходятся.

Y-соединение с длинными ветвями. Мы повторили все вычисления для Y-соединения с длинными ветвями (рис.1) при скорости сближения графитовых плоскостей 2 Å/пс. Полное время моделирования составило 45 пс. Как и в случае СКВ, сила, действующая со стороны ГП на ветви СДВ, носит нерегулярный осциллирующий характер. После 5.05 пс моделирования расстояние между ветвями СДВ уменьшалось линейно, а в конце моделирования оно составило 3.4 Å (как и в случае СКВ). Y-соединение с параллельными ветвями (рис.3б) на 12.2 эВ энергетически выгоднее первоначальной конфигурации с острым углом между ветвями. Кривая потенциальной энергии для СДВ приведена на рис.4. Крайняя правая точка на графике соответствует соединению с углом 23° между ветвями СДВ, а крайняя левая – Y-соединению со “слипшимися” ветвями. Из графика рис.4 видно, что энергетическое плато сменяется энергетическим барьером в 0.5 эВ, а затем – понижением энергии. Из-за наличия барьера моделирование с раздвигавшимися ГП мы провели для трех начальных конфигураций ($h = 38, 25, 14$ Å).

Для $h = 38$ Å и $h = 25$ Å (рис.5а) ветви СДВ расходятся при изменении направления движения ГП на

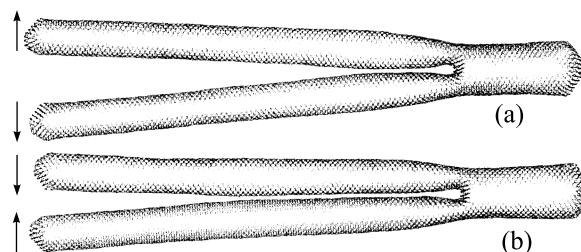


Рис.5. СДВ на различных шагах моделирования. (а) Расстояние между ветвями 25.3 Å. Видно, что область ВдВ взаимодействия составляет четверть от длины ветвей. Стрелками показано направление движения ветвей при моделировании с раздвигавшимися графитовыми плоскостями; (б) расстояние между ветвями 14 Å. Область ВдВ взаимодействия охватывает более половины длины ветвей. Начиная с этого момента, оно действует как застежка “молния”, вынуждая ветви Y-соединения сближаться независимо от направления движения графитовых плоскостей. Направление движения ветвей показано стрелками

противоположное. Так как система, состоящая из СДВ и графитовых плоскостей, содержит 13274 атома, то продолжать вычисления с целью исследования ее колебаний – это чрезвычайно трудоемкая задача. Поэтому мы не сделали оценки для возможного равновесного расстояния между ветвями СДВ после прекращения колебаний, как это было сделано для

случая СКВ. Основной вывод этой серии МД вычислений для СДВ заключается в том, что расстояние между ветвями Y-соединения увеличивается после снятия нагрузки, а значит, самопроизвольное сближение ветвей невозможно и нам все еще необходимо прикладывать постоянную внешнюю силу для их сближения.

Следующая серия МД моделирования показала, что начальная конфигурация Y-соединения с $h = 14 \text{ \AA}$ (рис.5b) обеспечивает самопроизвольное сближение ветвей соединения независимо от направления движения ГП. Таким образом, как и для случая СКВ, существует некоторое критическое расстояние (в интервале $14\text{--}25 \text{ \AA}$) между ветвями СДВ, начиная с которого возможно самопроизвольное сближение ветвей без приложения внешней силы. С энергетической точки зрения этот процесс соответствует преодолению энергетического плато (рис.4). Для объяснения существования такого критического расстояния между ветвями сравним рис.5a и рис.5b. Видно, что область между ветвями, охваченная ВдВ взаимодействием, составляет лишь четверть от длины ветвей для рис.5a, в то время как для рис.5b под таким взаимодействием находится более половины длины ветвей. Основываясь на этом анализе, мы можем сделать вывод о том, что ВдВ взаимодействие играет ключевую роль в процессе самопроизвольного сближения ветвей: как только оно охватывает более половины длины ветвей, “слипание” ветвей происходит подобно застежке “молния”, то есть межмолекулярное взаимодействие нанотруб заставляет их самопроизвольно сближаться. Подтверждением стабилизирующей роли ВдВ взаимодействия служит и то, что разница энергий для состояния Y-соединения с острым углом и состояния с параллельными ветвями увеличивается при увеличении длины ветвей соединения. Напомним, что эта разница составляет 5.5 эВ для СКВ и 12.2 эВ для СДВ.

Нами показано, что снятие нагрузки до достижения порогового расстояния между ветвями соединения приводит к возникновению колебаний ветвей (длиной $\sim 10 \text{ нм}$) с частотой $\sim 100 \text{ ГГц}$, подобно метрону.

В отличие от макросистем, для которых Y-образная конструкция может служить пружиной, – ее концы всегда распрямляются при снятии нагрузки, то есть система возвращается в первоначальное состояние, в подобной наносистеме важно учитывать молекулярное взаимодействие сблизившихся нанотруб. Рассмотренные нами примеры показывают, что сила межмолекулярного притяжения между ветвями Y-соединения может превалировать над возвращаю-

щей силой упругости, возникающей при его деформации, что приводит к эффекту слипания, не возможно на макроуровне. Новое состояние с параллельными ветвями, связанными слабым молекулярным взаимодействием, стабильно вплоть до температуры 2000 К и даже более энергетически выгодно, чем состояние выбранного Y-соединения с разомкнутыми ветвями. Таким образом, показана ключевая роль взаимодействия Ван-дер-Ваальса в нанотрубных Y-соединениях при сближении их ветвей.

В заключение авторы благодарят Н. Г. Лебедева и М. Менона за обсуждение и ценные замечания.

Работа выполнена при поддержке Российской научно-технической программы “Актуальные направления в физике конденсированных сред” (направление “Фуллерены и атомные кластеры”), Российской программы “Низкоразмерные квантовые структуры” (проект # 9.21).

1. A. N. Andriotis, M. Menon, D. Srivastava, and L. Chernozatonskii, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 066802 (2001).
2. A. N. Andriotis, M. Menon, D. Srivastava, and L. Chernozatonskii, *Phys. Rev.* **B65**, 165416 (2002).
3. M. Menon, D. Srivastava, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4453 (1997).
4. L. A. Chernozatonskii, *Phys. Lett.* **A172**, 173 (1992).
5. G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.* **195**, 543 (1992).
6. V. H. Crespi, *Phys. Rev.* **B58**, 12671 (1998).
7. C. Papadopoulos, A. Rakitin, J. Li et al., *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3476 (2000).
8. J. Li, C. Papadopoulos, and J. Xu, *Nature* **402**, 253 (1999).
9. B. C. Satishkumar, P. J. Thomas, A. Govindraj, and C. N. Rao, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2530 (2000).
10. П. Ф. Фейнман, *Рос. хим. ж.* **46**, 4(2002).
11. D. W. Brenner, O. A. Shendorova, J. A. Harrison et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 783 (2002).
12. M. B. Nardelli, B. I. Yakobson, and J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4656 (1998).
13. D. H. Robertson, D. W. Brenner, and J. W. Mintmire, *Phys. Rev.* **B45**, 12592 (1992).
14. D. Srivastava, C. Wei, and K. Cho, *Rev. Appl. Mech.* **56**, (2003).
15. Q. Zhao, M. B. Nardelli, and J. Bernholc, *Phys. Rev.* **B65**, 144105 (2002).
16. D. Sanchez-Portal et al., *Phys. Rev.* **B59**, 12678 (1992).
17. E. Hernandez et al., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4502 (1998).
18. P. Zhang, P. E. Lammert, and V. Crespi, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5346 (1998).
19. R. Satio, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev.* **B46**, 1804 (1992).