

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕФОРМАЦИИ ХИРАЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК¹

С.А. Созыкин², Е.Р. Соколова³, К.А. Тельной⁴, В.П. Бескачко⁵, Г.П. Вяткин⁶

Приводятся результаты квантово-механических расчетов механических свойств хиральных углеродных нанотрубок. Оценены условия, при которых граничными эффектами при моделировании можно пренебречь. Предел прочности, модули Юнга и сдвига находились по энергии деформированных нанотрубок оптимизированной геометрии. Определены предельные деформации нанотрубок, при которых они еще не испытывают разрушения.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, модуль Юнга, модуль сдвига, предел прочности.

Введение. В настоящее время одной из самых перспективных и быстроразвивающихся областей материаловедения является изучение свойств углеродных нанотрубок (УНТ). Эксперименты показывают, что УНТ представляют собой материалы с рекордно высоким значением модуля Юнга (≈ 1 ТПа) [1, 2]. Это обусловлено совершенством их структуры и сильной химической связью между атомами углерода, составляющими нанотрубку. Однако, в силу малости размеров УНТ (диаметр от одного до нескольких десятков нанометров, длина порядка десятков микрометров) подобные эксперименты являются весьма трудоемкими, их результаты носят по большей части лишь качественный характер, не позволяя исследовать детали поведения УНТ при различных видах механического нагружения и связь этого поведения с параметрами трубок. Эти обстоятельства служат стимулом для развития теоретических методов предсказания свойств УНТ и, в частности, методов их компьютерного моделирования. Последние весьма разнообразны и базируются на разных принципах: от классической молекулярной механики до квантовой молекулярной динамики. Применение различных подходов (классического и квантового), а также различных методов внутри этих подходов приводит к тому, что полученные результаты согласуются только по порядку величины [3–6]. Успех в реализации классического подхода сильно зависит от выбора материальных констант и параметров взаимодействия, особенно при состояниях системы, далеких от равновесия. Сами же эти константы и параметры обычно оцениваются подгонкой под имеющиеся опытные данные и поэтому зависят от их состава и качества. Этого недостатка лишены расчеты из первых принципов, для применения которых опытные данные не нужны. Однако они весьма трудоемки. Этим объясняется фрагментарность литературных данных о свойствах УНТ, полученных из первых принципов. Особенно это относится к классу нанотрубок, не обладающих зеркальной симметрией – хиральных.

Целью настоящей работы является исследование деформированных состояний хиральных УНТ первопринципными методами квантовой механики.

Модель. С точки зрения атомистического моделирования углеродные нанотрубки имеют очень большую длину. По этой причине изучение свойств УНТ проводят, используя одно из двух приближений – модель молекулярного кластера или периодические граничные условия. При оценке модулей сдвига для моделирования процессов закручивания УНТ более удобна первая модель, в которой из нанотрубки вырезается фрагмент определенной длины, рассматриваемый как изолированная молекула. Для большей стабильности таких объектов оборванные связи на концах нанотрубки насыщают водородом.

Моделирование свойств УНТ производилось с помощью квантово-механического пакета Firefly [7], в котором реализован ряд полуэмпирических и *ab initio* методов квантовой химии. Ра-

¹ Работа выполнялась при финансовой поддержке Минобрнауки (государственное задание № 2012065)

² Созыкин Сергей Анатольевич – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет
E-mail: sergey.sozykin@gmail.com

³ Соколова Екатерина Романовна – студент, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет

⁴ Тельной Константин Александрович – студент, кафедра оптики и спектроскопии, Южно-Уральский государственный университет

⁵ Бескачко Валерий Петрович – профессор, доктор физико-математических наук, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет

⁶ Вяткин Герман Платонович – профессор, доктор химических наук, член-корреспондент Российской Академии Наук, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет

нее этот пакет использовался нами при изучении механических свойств зеркальных углеродных нанотрубок [8–10]. Изложенные в работе результаты получены в приближениях Хартри–Фока (предел прочности) и теории функционала электронной плотности (модули Юнга и сдвига). Использовался обменно-корреляционный функционал B3LYP и базисный набор 6-31G.

В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны хиральные УНТ с индексами хиральности (5,2), (5,3), (6,2), (7,1), (5,4), (6,3), (6,4), (7,3), (6,5), (7,4), (7,6), перечисленными в порядке увеличения диаметра трубок, изменяющегося в пределах от 0,49 до 0,88 нм. Длины исследуемых моделей варьировались от 1,1 до 2,3 нм и ограничивались доступными нам вычислительными ресурсами (кластер Скиф-Аврора, пиковая производительность 117,64 Тфлоп).

Методика расчета. В рамках классической механики известны следующие выражения для модулей Юнга и сдвига:

$$E = \frac{2\Delta W}{Sl\varepsilon^2} \quad (1)$$

$$G = \frac{2\Delta W}{Sl\gamma^2}, \quad (2)$$

где ΔW – изменение полной энергии при деформации растяжения (кручения), S – площадь поперечного сечения нанотрубки, l – длина нанотрубки, ε – относительное удлинение, γ – угол закрутки.

Алгоритм вычислений механических свойств УНТ состоял в следующем:

1) Проводилась оптимизация геометрии ненапряженной стартовой конфигурации нанотрубки, определялась ее полная энергия и координаты атомов.

2) Создавалась напряженная (деформированная) структура.

3) Производилась оптимизация геометрии нескольких напряженных структур с зафиксированными крайними атомами углерода, которые отличались друг от друга степенью растяжения или закрутки. Для каждой напряженной структуры определялись координаты атомов, полная энергия и ее избыток ΔW по сравнению с недеформированным состоянием. Результатом вычислений являлась зависимость ΔW от деформации. Искомые механические характеристики E и G находились подгонкой выражений (1) и (2) под расчетные зависимости $\Delta W(\varepsilon)$ и $\Delta W(\gamma)$.

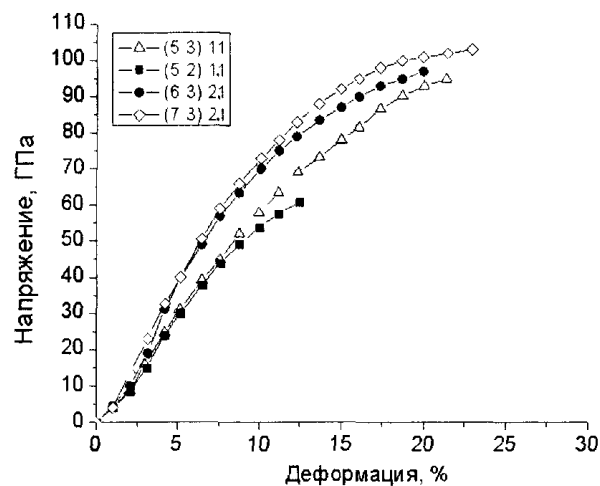


Рис. 1. Зависимости напряжения от деформации для исследованных хиральных нанотрубок

Перед выполнением расчетов механических свойств были сделаны предварительные численные эксперименты методом Хартри–Фока, чтобы выяснить характер зависимости «напряжение–деформация» при растяжении во всем интервале существования нанотрубок. Результаты расчетов для двух «коротких» трубок ((5,2) и (5,3)) длиной $l = 1,1$ нм и двух «длинных» трубок ((6,3) и (7,3)) длиной 2,1 нм представлены на рис. 1. В этих расчетах на каждом шаге 2) упомянутого выше алгоритма длина трубки увеличивалась на 1 % до тех пор, пока трубка не разрывалась. Предел прочности и предельная деформация нанотрубки соответствуют координатам крайней точки каждой из показанных на рисунке кривых. Видно, что за исключением самой тонкой трубки ((5,2)), УНТ имеют примерно одинаковые характеристики при разрыве: предельные деформации около 20 % и предел прочности около 100 ГПа. Для трубки (5,2) эти характеристики составляют 13 % и 61 ГПа соответственно. Возможно, что резкое падение прочностных характеристик есть проявление специфических краевых эффектов, возникающих при моделировании деформированных состояний коротких хиральных трубок (см. ниже).

Кривые «напряжение–деформация» имеют выпуклый вид, поэтому область малых деформаций, где эти зависимости еще можно считать линейными, простирается не дальше 5 %. Поскольку последняя оценка является всего лишь качественной, для контроля во всех приведенных ниже расчетах вычисления проводились в двух различных интервалах деформации растяжения: «умеренных» деформаций ($1 \leq \varepsilon \leq 5$ %, шаг $\Delta\varepsilon = 1$ %) и «малых» деформаций ($0,1 \leq \varepsilon \leq 0,5$ %, шаг $\Delta\varepsilon =$

0,1 %). Выбранные из аналогичных соображений интервалы деформации при кручении составили $0,01 \leq \gamma \leq 0,1$ рад/нм, шаг $\Delta\gamma = 0,02$ рад/нм – для умеренных деформаций и $0,002 \leq \gamma \leq 0,01$ рад/нм, шаг $\Delta\gamma = 0,002$ рад/нм – для малых деформаций.

Результаты и их обсуждение. В связи с использованием модели молекулярного кластера возникает вопрос о роли размерных эффектов. На рис. 2 показано, как изменяются модули Юнга изучаемого семейства УНТ в зависимости от длины l рассматриваемого фрагмента. Из рис. 2, а видно, что при моделировании в режиме умеренных деформаций модули Юнга коротких фрагментов нанотрубок (1,1–1,5 нм) зависят от их индексов хиральности тем сильнее, чем короче трубка. Для $l \approx 1$ нм различия в величинах E составляют около 40 %, однако какой-либо ясной зависимости E от индексов хиральности обнаружить не удастся. Это связано, скорее всего, со своеобразием краевых эффектов, возникающих при моделировании конечного кластера хиральных трубок. Дело в том, что края хиральных трубок «рваные» в том смысле, что граничные атомы, положения которых при моделировании фиксируются, не укладываются на плоскость, перпендикулярную оси трубки, нарушая осевую симметрию граничных условий и самого деформированного состояния модели. К концу указанного интервала длин (при $l \approx 1,5$ нм) разброс значений E заметно уменьшается, а за его пределами (при $l \approx 1,6$ –2,2 нм) этот разброс составляет величину порядка 10 %. Этот результат подтверждается данными, приведенными на рис. 2, б, полученными в режиме малых деформаций. Здесь в интервале l от 1,6 нм до 2,2 нм отличия в модулях Юнга разных нанотрубок также не превышают 10 %, однако значения E всех нанотрубок (кроме трубки (7,6)) монотонно и медленно возрастают с увеличением l . Сравнивая результаты, полученные в режимах умеренных и малых деформаций (рис. 2, а и 2, б), видим, что в последнем режиме оценки для E в целом выше, чем в первом режиме. Скорее всего, это связано с тем, что нелинейная связь между напряжениями и деформациями проявляет себя уже в интервале умеренных деформаций $0 \div 5\%$ (см. рис. 1). Таким образом, при оценке модуля Юнга размерные эффекты, связанные с конечной длиной моделируемого фрагмента УНТ, сильнее всего сказываются для самых коротких из исследованных трубок. Когда их длина превышает 1,6–1,8 нм, эти эффекты если и сказываются, то довольно слабо.

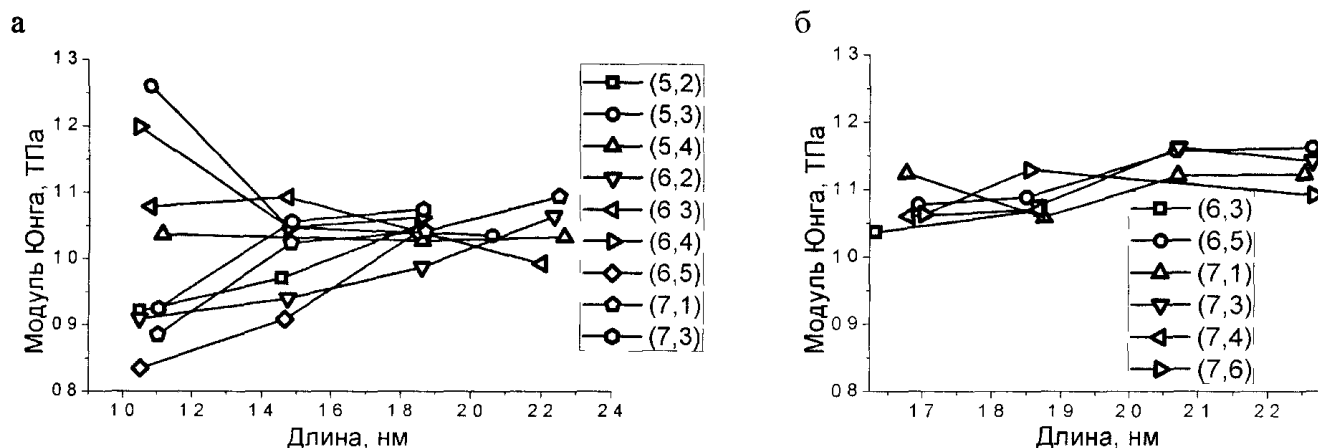


Рис. 2. Зависимости модулей Юнга хиральных нанотрубок от их длины и диаметра полученные: а) в области «умеренных» деформаций, б) в области «малых» деформаций

Результаты расчетов модулей сдвига G представлены на рис. 3. Как и в рассмотренном выше случае модулей Юнга, модули сдвига, полученные в области «умеренных деформаций» (углов закрутки в данном случае), сильно изменяются в зависимости от длины и индексов хиральности деформируемых нанотрубок (рис. 3, а). Прозрачная связь между этими индексами и поведением модуля сдвига здесь также отсутствует и по той же, видимо, причине, что и раньше – ввиду потери симметрии в граничных условиях. В области малых деформаций разброс значений модулей сдвига несколько меньше, как и при рассмотрении модулей Юнга (см. рис. 3, б и 2, б). При $l \geq 2$ нм величина G слабо зависит от типа и длины нанотрубки, что позволяет предположить, что $G \approx 0,5$ ТПа для всех рассмотренных нанотрубок не слишком малой длины, и, вероятно, для всех достаточно длинных нанотрубок вообще.

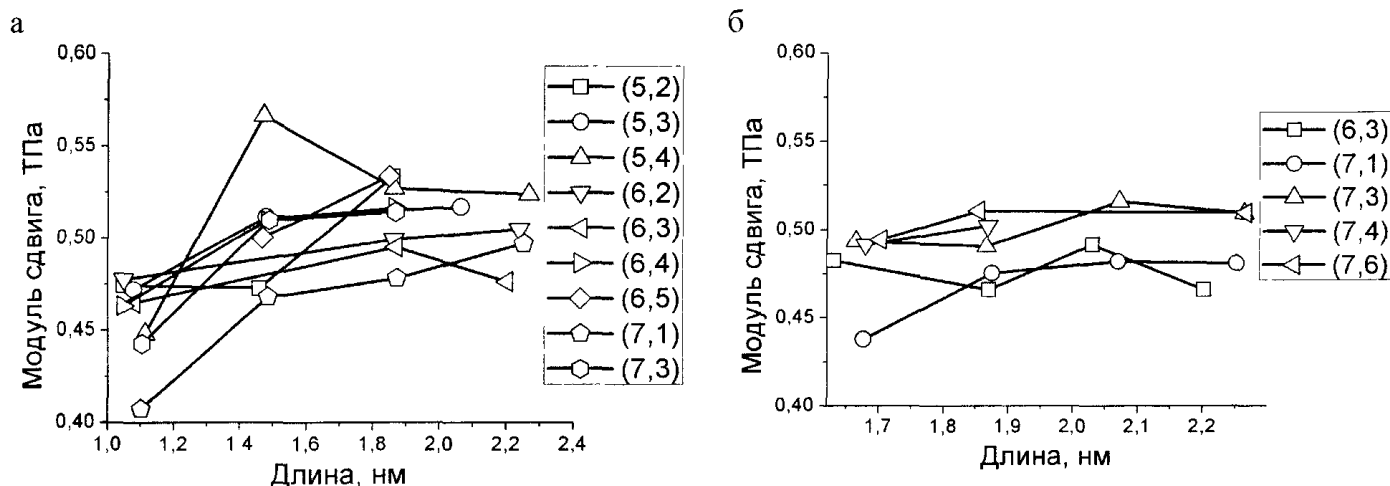


Рис. 3. Зависимости модулей сдвига хиральных нанотрубок от их длины и диаметра полученные: а) в области «умеренных» деформаций, б) в области малых деформаций

Хиральные нанотрубки имеют винтовую структуру, поэтому не очевидно, что их механические свойства одинаковы при закручивании из состояния равновесия «по винту» и «против винта». Выполненные нами численные эксперименты с трубками (5,2) и (6,2), однако, не выявили между модулями сдвига, полученными в противоположных направлениях деформирования, разницы большей, чем погрешности расчета. Учитывая трудоемкость методов первопринципного моделирования, интересно выяснить также вопрос о том, является ли оно необходимым при решении данной задачи или иначе – не может ли эта задача быть решена менее затратными методами, например, с использованием полуэмпирических методов. С этой целью была выполнена серия расчетов механических характеристик УНТ в режиме малых деформаций с использованием метода РМЗ. Выяснилось, что при расчете модулей Юнга его предсказания хорошо согласуются с результатами вычислений из первых принципов, завышая последние примерно на 5%. Однако при расчете модулей сдвига согласие между методами только качественное, причем РМЗ систематически занижает данные первопринципных расчетов на 20–25 %.

Заключение. Таким образом, в ходе проведенного исследования установлено следующее.

1. Модули Юнга хиральных УНТ лежат в интервале 1,04 – 1,16 ТПа. При оценке модуля Юнга размерные эффекты, связанные с конечной длиной моделируемого фрагмента УНТ длиной > 1,6 нм сказываются довольно слабо.
2. Значения модуля сдвига G исследуемых образцов составляют около 0,5 ТПа и имеют тенденция к стабилизации при увеличении длины модели нанотрубки.
3. Несмотря на нарушение симметрии при кручении хиральных нанотрубок «по винту» и «против винта» модули сдвига оказались одинаковыми с точностью до погрешности вычислений.

Литература

1. Krishnan, A. Young's modulus of single-walled nanotubes / A. Krishnan, E. Dujardin, T.W. Ebbesen, P.N. Yianilos, M.J. Treacy // *Physical Review B*. – 1998. – V. 58. – P. 14013–14019.
2. Wong, E.W. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes / E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber // *Science*. – 1997. – V. 277. – P. 1971–1975.
3. Giannopoulos, G.I. Evaluation of the effective mechanical properties of single walled carbon nanotubes using a spring based finite element approach / G.I. Giannopoulos, P.A. Kakavas, N.K. Anifantis // *Computational Materials Science*. – 2008. – V. 41. – P. 561–569.
4. Kalamkarov, A.L. Analytical and numerical techniques to predict carbon nanotubes properties / A.L. Kalamkarov, A.V. Georgiades, S.K. Rokkam, V.P. Veedu, M.N. Ghasemi-Nejhad // *International Journal of Solids and Structures*. – 2006. – V. 43. – P. 6832–6854.
5. Gupta, S.S. Continuum structures equivalent in normal mode vibrations to single-walled carbon nanotubes / S.S. Gupta, R.C. Batra // *Computational Materials Science*. – 2008. – V. 43. – P. 715–723.
6. Avila, A.F. Molecular Mechanics Applied to Single-Walled Carbon Nanotubes / A.F. Avila, G.S.R. Lacerda // *Materials Research*. – 2008. – V. 11. – C. 325–333.
7. Alex, A. Granovsky, Firefly version 7.1.G, [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)

8. Созыкин, С.А. Механические свойства комплексов углеродной нанотрубки (7,7) с одиночными атомами Li, Na, S и Se / С.А. Созыкин, В.П. Бескачко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2012. – Вып. 7. – № 34(293). – С. 182–185.
9. Тельной, К.А. Структура и механические свойства фторированных углеродных нанотрубок / К.А. Тельной, С.А. Созыкин, В.П. Бескачко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2012. – Вып. 7. – № 34(293). – С. 191–194.
10. Бескачко, В.П. Механические свойства однослойных углеродных нанотрубок. / В.П. Бескачко, С.А. Созыкин, Е.Р. Соколова // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2010. – № 7. – С. 19–23.

QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF DEFORMATION PROCESSES OF CHIRAL CARBON NANOTUBES

S.A. Sozykin¹, E.R. Sokolova², K.A. Telnoy³, V.P. Beskachko⁴, G.P. Vyatkin⁵

The paper presents the results of quantum-mechanical calculations of the mechanical properties of chiral carbon nanotubes. We assess the conditions under which the boundary effects can be neglected in the simulation. Tensile strength, Young's modulus and shear energy for optimized nanotubes geometry were identified. The ranges of strains of nanotubes in which they have not experienced fracture. were defined

Keywords: carbon nanotubes, Young modulus, shear modulus, ultimate stress.

References

1. Krishnan A., Dujardin E., Ebbesen T.W., Yianilos P.N., Treacy M.J. Young's modulus of single-walled nanotubes. *Physical Review B*. 1998. Vol. 58. pp. 14013–14019.
2. Wong E.W., Sheehan P.E., Lieber C.M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*. 1997. Vol. 277. pp. 1971–1975.
3. Giannopoulos G.I., Kakavas P.A., Anifantis N.K. Evaluation of the effective mechanical properties of single walled carbon nanotubes using a spring based finite element approach. *Computational Materials Science*. 2008. Vol. 41. pp. 561–569.
4. Kalamkarov A.L., Georgiades A.V., Rokkam S.K., Veedu V.P., Ghasemi-Nejhad M.N. Analytical and numerical techniques to predict carbon nanotubes properties. *International Journal of Solids and Structures*. 2006. Vol. 43. pp. 6832–6854.
5. Gupta S.S., Batra R.C. Continuum structures equivalent in normal mode vibrations to single-walled carbon nanotubes. *Computational Materials Science*. 2008. Vol. 43. pp. 715–723.
6. Avila A.F., Lacerda G.S.R. Molecular Mechanics Applied to Single-Walled Carbon Nanotubes. *Materials Research*. 2008. Vol. 11. pp. 325–333.
7. Granovsky A.A. Firefly version 7.1.G, [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)
8. Sozykin S.A., Beskachko V.P. Mekhanicheskie svoystva kompleksov uglerodnoj nanotrubki (7,7) s odinochnymi atomami Li, Na, S i Se [Mechanical properties of the complexes of carbon nanotube (7,7) with single Li, Na, S and Se atoms] *Vestnik YuUrGU. Seriya "Matematika. Mekhanika. Fizika"*. 2012. Issue 7. no. 34(293). pp. 182–185. (in Russ.).
9. Telnoj K.A., Sozykin S.A., Beskachko V.P. Struktura i mekhanicheskie svoystva ftorirovannykh uglerodnykh nanotrubok [Structure and mechanical properties of fluorinated carbon nanotubes] *Vestnik YuUrGU. Seriya "Matematika. Mekhanika. Fizika"*. 2012. Issue 7. no. 34(293). pp. 191–194. (in Russ.).
10. Beskachko V.P., Sozykin S.A., Sokolova E.R. *Mekhanicheskie svoystva odnosloinykh uglerodnykh nanotrubok. Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik* (The mechanical properties of single-walled carbon nanotubes. All materials. Encyclopedic Handbook.). 2010. no. 7. pp. 19–23. (in Russ.).

Поступила в редакцию 11 января 2013 г.

¹ Sozykin Sergey Anatolevich is Post-graduate student, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University. E-mail: sergey.sozykin@gmail.com

² Sokolova Ekaterina Romanovna is student, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

³ Telnoj Konstantin Aleksandrovich is student, Department of Optics and Spectroscopy, South Ural State University

⁴ Beskachko Valeriy Petrovich is Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

⁵ Vyatkin German Platonovich is Dr.Sc. (Chemistry), Professor, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.