

На правах рукописи

КОРНИЛОВ Дмитрий Александрович

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФУЛЛЕРЕНОВ И НАНОТРУБОК МЕТОДОМ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2003 г.

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Мелькер Александр Иосифович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Кривцов Антон Мирославович

кандидат физико-математических наук,
Говоров Сергей Владимирович

Ведущая организация: Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
Российской академии наук
(Санкт-Петербург)

Защита состоится “12” ноября 2003 г. в 16 часов

на заседании диссертационного совета Д 212.229.08

в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29, корп. II, ауд. 265.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке СПбГПУ

Автореферат разослан “10” октября 2003 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.229.08

Воробьева Т.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Открытие фуллеренов в 1985 г. Ричардом Смолли, Робертом Кёлом и Гарольдом Крото (Нобелевская премия по химии за 1996 г.) и открытие нанотрубок в 1991 году Суоми Ииджима положили начало систематическому исследованию поверхностных структур углерода. Одной из самых важных проблем физики конденсированного состояния является определение структуры материалов, а так же путей ее достижения в ходе эволюции.

Экспериментальные методы позволяют получить лишь косвенные данные о динамике процессов, происходящих при формировании структуры, поэтому в настоящее время наряду с экспериментальными методами для изучения структурной организации пытаются использовать методы компьютерного моделирования, главным образом, метод молекулярной динамики. Преимущество этого метода состоит в том, что он позволяет получать такую информацию о процессе, которая, как правило, совершенно недоступна в реальном эксперименте. Это в свою очередь дает широкую возможность для перехода от феноменологического описания к созданию строгой физической теории.

Цель работы.

1. На основе созданного ранее алгоритма для изучения самоорганизации полимеров разработать программные средства для моделирования самоорганизации фуллеренов и нанотрубок.
2. В отличие от применявшихся ранее методов молекулярной динамики разработать подход, в котором одновременно изучаются свойства электронной и ионной подсистем исследуемых материалов.
3. Изучить динамику процессов формирования фуллеренов и углеродных нанотрубок и определить наиболее вероятные модели их образования.
4. Разработать методику для изучения механических свойств углеродных нанотрубок.

Научная новизна работы заключается в том, что в ней впервые:

- методом молекулярной динамики «зарядов на связях» исследован процесс образования фуллеренов и углеродных нанотрубок
- этим же методом исследована деформация углеродных нанотрубок.
- получены структуры фуллеренов и нанотрубок, совпадающие с наблюдаемыми экспериментально.
- обнаружены конформационные дефекты фуллеренов.

Практическая ценность работы.

В результате моделирования были найдены критерии формирования структуры фуллеренов и нанотрубок. Результаты работы указывают на необходимость учета дефектной структуры фуллеренов при анализе их свойств и практическом использовании. Была разработана методика для проведения компьютерных экспериментов по изучению деформации углеродных нанотрубок, которая может быть распространена и на другие материалы.

Основные положения, выносимые на защиту:

- методика моделирования самоорганизации фуллеренов и нанотрубок
- закономерности формирования структур фуллеренов и нанотрубок
- конформационные дефекты в фуллеренах
- диаграммы растяжения углеродных нанотрубок

Апробация работы. Результаты диссертации доложены:

1. На конференции «XXVIII неделя науки СПбГТУ» 6-11 декабря 1999г.
2. На международной конференции «International Workshop on Interface Controlled Materials: Research and Design» (Санкт-Петербург, Россия, 7-9 июня 2000г.)
3. На конференции «XXIX неделя науки СПбГТУ» 27 ноября-02 декабря 2000г.
4. На международной конференции «Fourth International Workshop on New Approaches to High-Tech: Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering » (Санкт-Петербург, Россия, 12-17 июня 2000г.)

5. На международной конференции «Sixth International Workshop on New Approaches to High-Tech: Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering » (Санкт-Петербург, Россия, 10-16 июня 2002г.)
6. На международной конференции «Frontiers of Nanoelectronics: Nanomeeting`2003» (Минск, Беларусь, 20-23 мая 2003г.)
7. На международной конференции «Seventh International Workshop on New Approaches to High-Tech: Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering » (Санкт-Петербург, Россия, 9-15 июня 2003г.)
8. На международной конференции «6th Biennial International Workshop: Fullerenes and Atomic Clusters» (Санкт-Петербург, Россия, 30 июня - 4 июля 2003г.)

а также на семинарах кафедры «Физика металлов и компьютерных технологий в материаловедении» Санкт-Петербургского государственного политехнического университета и Физико-Технического института РАН имени А.Ф. Иоффе (Санкт-Петербург).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 работ.

Структура и объём диссертации.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, перечня основных результатов и выводов. Она содержит 168 страниц машинописного текста, 128 рисунков и список использованной литературы из 98 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и сформулирована цель исследования, описана структура диссертации, раскрыта научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту.

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ – НОВЫЕ ФОРМЫ УГЛЕРОДА

Рассмотрены основные представления об особенностях строения и физических свойствах фуллеренов и нанотрубок, способах их получения, а также о механизмах их образования и роста. Приведён краткий обзор современных

методов компьютерного моделирования, и в особенности методов молекулярной динамики, применяемых для исследования свойств фуллеренов и нанотрубок.

МЕТОДИКА КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование самоорганизации фуллеренов и нанотрубок проводилось на основе созданного ранее алгоритма для изучения самоорганизации полимеров (Соловьев Д.В. Молекулярно-динамические исследования деформации полиэтилена: дис. на соиск. уч. ст. к. ф.-м. н. / СПбГТУ. СПб. 1998. 117 с.). Этот алгоритм был усовершенствован путем разработки нового метода молекулярной динамики «зарядов на связях», который позволяет одновременно изучать свойства электронной и ионной подсистем. На основе нового алгоритма создан пакет программного обеспечения для проведения компьютерных экспериментов по изучению самоорганизации и деформации фуллеренов и нанотрубок.

МОДЕЛИРОВАНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ ФУЛЛЕРЕНОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

На основе нового метода молекулярной динамики «зарядов на связях» была проведена серия компьютерных экспериментов по самоорганизации фуллеренов и нанотрубок. Было установлено сильное влияние распределения неподеленных пар электронов на образование фуллеренов. Обнаружено что размер зарождающегося фуллерена зависит от начального распределения электронов на периферии исходного плоского кластера. На рис. 1 показана эволюция плоского кластера C_{24} в фуллерен сферической формы. Кроме фуллерена C_{24} были получены фуллерены C_{28} , C_{36} , C_{40} и C_{60} . Моделирование самоорганизации фуллерена C_{60} показано на рис. 2.

Высказано предположение, что существует критический размер графитового зародыша, который может самоорганизоваться в фуллерен, а

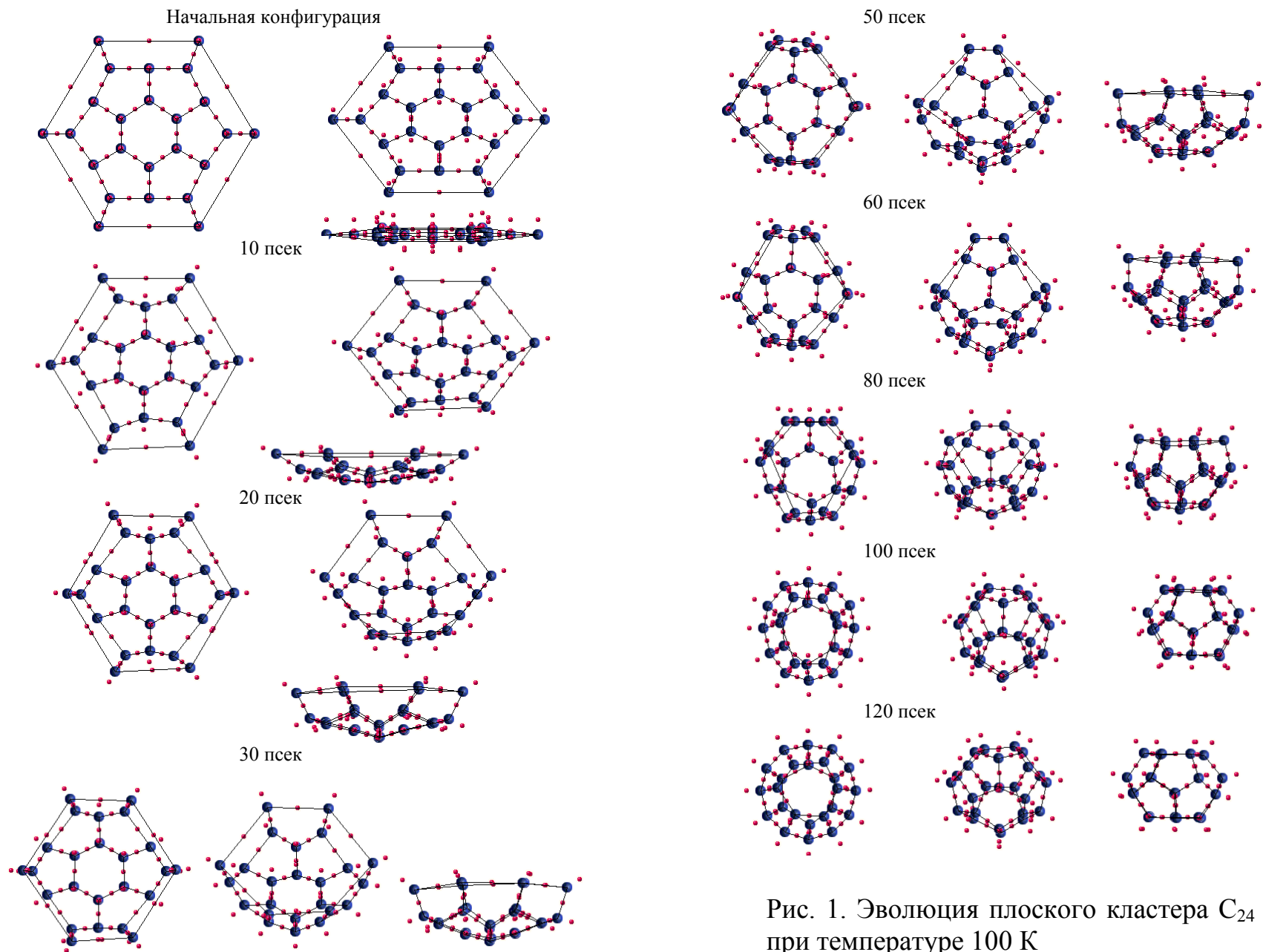


Рис. 1. Эволюция плоского кластера C_{24} при температуре 100 К

образование больших фуллеренов происходит за счет слияния нескольких кластеров. У больших фуллеренов были обнаружены конформационные дефекты, происхождение и форма которых рассмотрены в следующем разделе.

Кроме моделирования самоорганизации фуллеренов было изучено образование однослойных открытых углеродных нанотрубок из плоских кластеров, состоявших из шестиугольников. Установлено, что увеличение размеров исходной плоской структуры в поперечном направлении приводит к неустойчивости в виде изгиба в направлении, перпендикулярном направлению закручивания. Обнаружено, что для образования зародыша типа кольца существует критический размер плоской конфигурации.

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ДЕФЕКТЫ В УГЛЕРОДНЫХ КЛАСТЕРАХ

Чтобы понять причины появления конформационных дефектов в фуллеренах была исследована форма углеродных кластеров малых размеров при разных температурах.

Были изучены циклогексан (C_6H_{12}), бензол (C_6H_6), нафталин ($C_{10}H_8$) а так же кластер C_{10} и молекулы $C_{13}H_9$ и $C_{14}H_{10}$. На рис. 3 показаны конформационные дефекты в полностью ионизированном нафталине. В углеродных кластерах была обнаружена новая стабильная конформация, названная пропеллером. Известные конформационные дефекты в форме седла и лодки возникают в результате потери устойчивости по первой гармонике рис. 4 слева, а новый конформационный дефект как следствие потери устойчивости по второй гармонике рис. 4 справа. Переход в ту или иную конформацию зависит от коэффициентов устойчивости, которые в свою очередь зависят от модулей упругости и приложенных сил.

Одновременно с исследованием структурной эволюции снимались временные зависимости средних межатомных расстояний. Это позволило установить дестабилизирующий фактор атомов водорода, которые

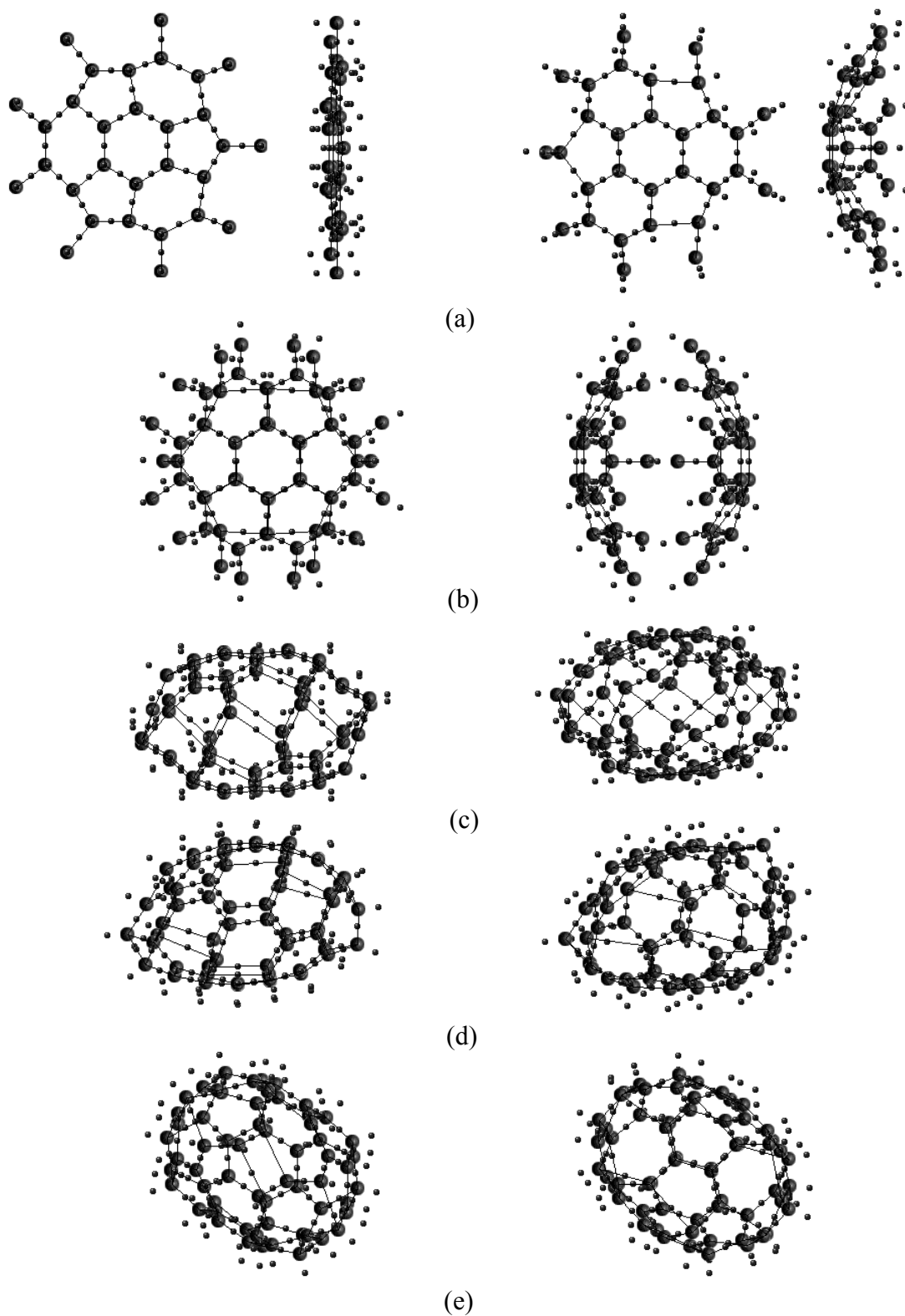


Рис. 2. Образование фуллерена C_{60} :

- (a) - Эволюция плоского кластера C_{30} : 0 псек. – слева, 40 псек. – справа;
- (b) - Начало соединения двух C_{30} ;
- (c) - Соединение двух C_{30} в кластер C_{60} . (поворот на 90^0);
- (d) - Кластер C_{60} после 42 псек;
- (e) - Конечная конфигурация (после 150 псек)

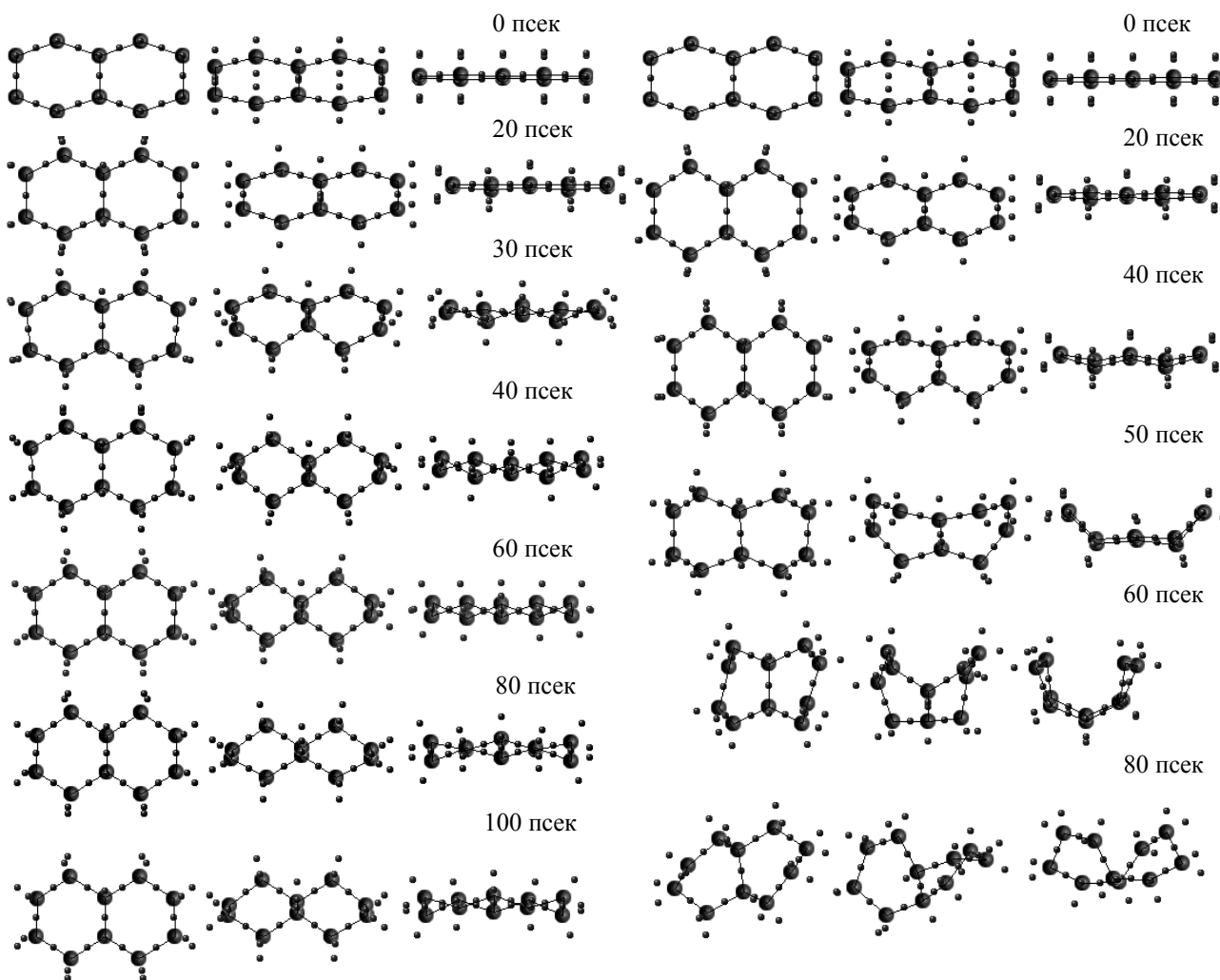


Рис. 3. Конформационные переходы в полностью ионизованном нафталине при температуре 100 К (слева) и 1000 К (справа).

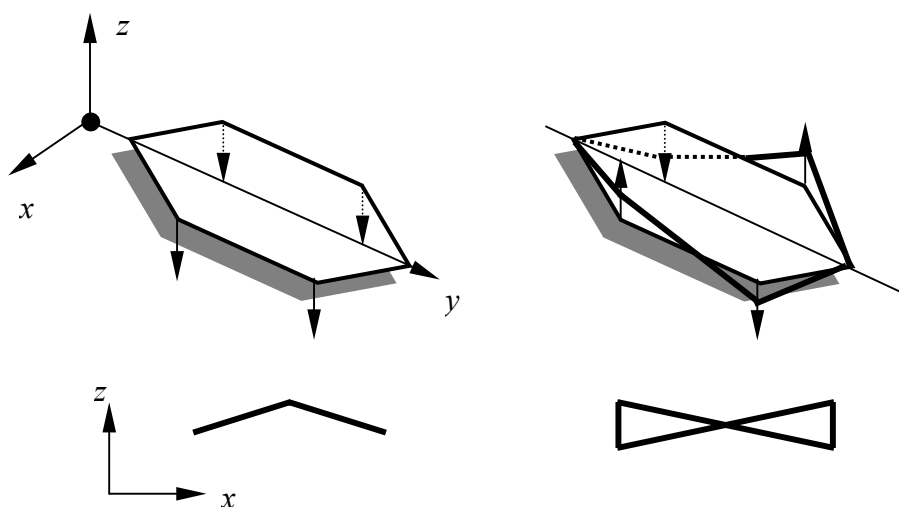


Рис. 4. Потеря устойчивости шестиугольного каркаса под действием приложенных сил.

«раскачивают» стабильную конфигурацию приводя молекулу к аморфному состоянию.

Исследовано влияние электронного распределения на конформационные переходы на примере молекулы бензола. Рассматривались молекулы с ассиметричным и антисимметричным распределением свободных валентных электронов. При ассиметричном распределении электронов формировались конформации типа лодка, при антисимметричном – типа пропеллер. Эти же конформационные дефекты обнаружены и в больших фуллеренах.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Для проведения компьютерных экспериментов по моделированию деформации открытой однослойной нанотрубки был разработан метод подвижного захвата, который позволял избегать отрыва захватов от образца. Была проведена серия компьютерных экспериментов по одноосному растяжению однослойной нанотрубки с различной хиральностью. На рис. 5-6 показана эволюция структуры для двух нанотрубок при деформации. Одновременно с эволюцией структуры были построены диаграммы растяжения (рис. 7-8).

Деформация открытой однослойной нанотрубки с хиральностью $(0,10)$ при низких температурах локализована в области в один атомный слой, а ее развитие происходит в плоскости, нормальной к растягивающей силе. В случае высоких температур деформация захватывает большую область, причем область развития деформации расположена под углом к растягивающей силе. Следует отметить, что в образце присутствуют напряжения, нормальные к растягивающим силам. По-видимому, это связано с тем, что активная часть образца ведет себя как шейка, а образование шейки локально изменяет напряженное состояние. В результате вместо одноосного напряженного состояния возникает трехосное, что приводит к локальному поперечному сжатию.

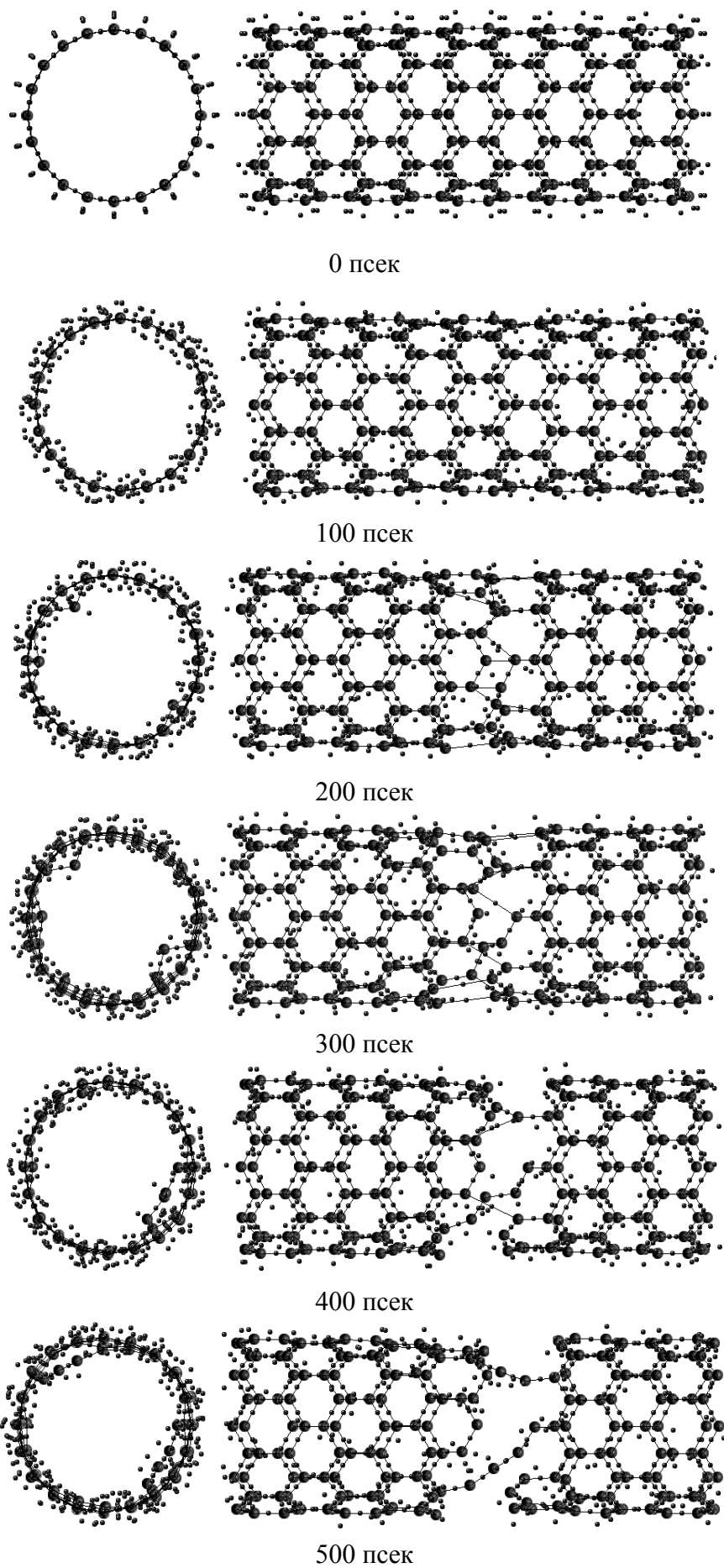


Рис. 5. Деформация однослойной нанотрубки при температуре 1300 К

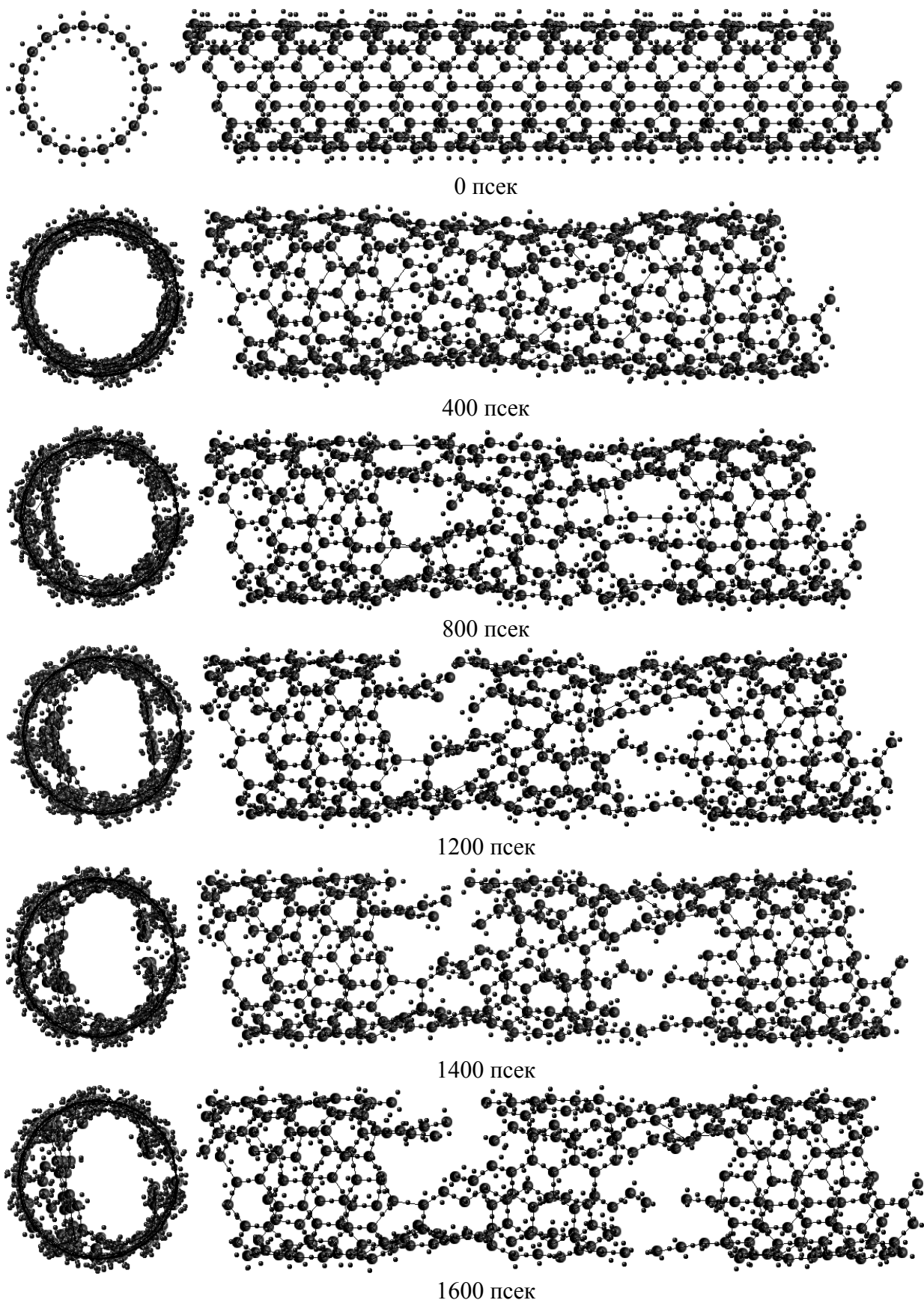


Рис. 6. Деформация однослойной нанотрубки с хиральностью $(2, 10)$ при температуре 100 К

На диаграммах растяжения при высоких температурах наблюдаются осцилляции. Похожие осцилляции наблюдаются и на временной зависимости средней растягивающей силы в срединной части образца. Это указывает на то, что после окончания разрушения в образце продолжается релаксация.

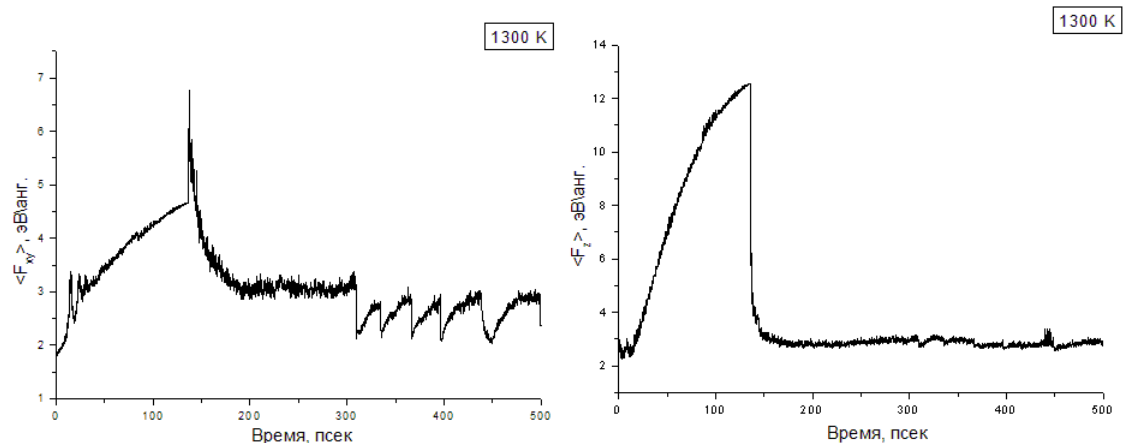


Рис. 7. Диаграмма растяжения, полученная для деформации нанотрубки с хиральностью (0, 10) при температуре 1300 К. Показаны временные зависимости средней растягивающей силы в направлении растяжения (ось Z) – справа и в направлении нормали (ось XY) - слева.

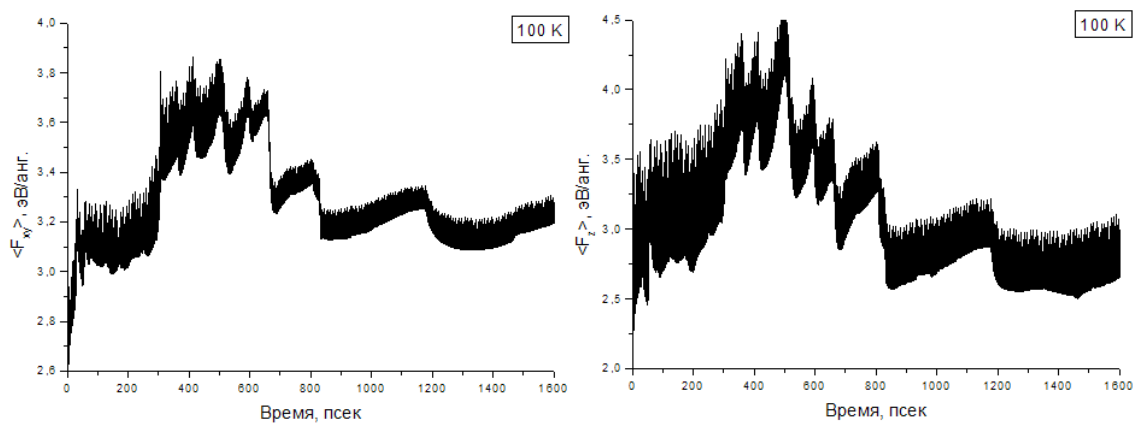


Рис. 8. Диаграмма растяжения, полученная для деформации нанотрубки с хиральностью (2, 10) при температуре 100 К. Показаны временные зависимости средней растягивающей силы в направлении растяжения (ось Z) – справа и в направлении нормали (ось XY) - слева.

В случае нанотрубки с хиральностью (2,10) деформация охватывает широкую область в несколько атомных слоев. Увеличение области активной деформации по сравнению с нанотрубкой с хиральностью (0,10) происходит как при высоких, так и при низких температурах.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Разработана модель молекулярной динамики «зарядов на связях» и программное обеспечение для изучения самоорганизации и механических свойств широкого спектра углеродных нанокластеров.
2. Проведено моделирование самоорганизации фуллеренов в диапазоне от C_{24} до C_{60} . Полученные фуллерены обладают хорошей сферической формой. Показано влияние распределения электронов, не участвующих в образовании связей, на формирование и размер фуллеренов. Обнаружены конформационные дефекты в больших фуллеренах.
3. Исследованы конформационные переходы в малых циклических углеродных кластерах. Выявлены новые стабильные конформации: пропеллер – для одноциклических кластеров, двойной пропеллер – для двуциклических, а так же условия их формирования. Образование этих конформаций объясняются в рамках теории устойчивости.
4. Проведено моделирование самоорганизации открытых однослойных углеродных нанотрубок. Показано существование критического размера зародыша в виде плоского кластера, из которого возможно образование нанотрубки.
5. Исследована деформация углеродных нанотрубок различной хиральности. Определены механизмы развития деформации в нанотрубках при одноосном растяжении. Построены диаграммы растяжения нанотрубок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

1. Корнилов Д.А, Романов С.Н. Молекулярно-динамическая модель зарядов на связях для ковалентных соединений // XXVIII неделя науки СПбГТУ 6-11 декабря 1999 года (ч.3: Физико-механический факультет). Материалы межвузовской научной конференции. СПб:Издательство СПбГТУ. 2000. С. 68

2. Мелькер А.И., Корнилов Д.А., Романов С.Н. Фуллерены: необычные свойства и модели образования // Нелинейные проблемы механики и физики деформируемого тела / под ред. К.Ф. Черных, Санкт-Петербургский государственный университет. СПб. 2000. вып. №3. С. 123-145.
3. Melker A.I., Romanov S.N., Kornilov D.A. Computer simulation of formation of carbon fullerenes // Materials Physics and Mechanics. 2000. Vol. 2. No. 1. P. 42-50
4. Melker A.I., Romanov S.N., Kornilov D.A. Computer simulation of formation of small fullerene molecules // Proceedings of SPAS (St. Petersburg Academy of Sciences on Strength Problems). 2000. Vol. 4. P. C2-C7
5. Корнилов Д.А, Мелькер А.И. Самоорганизация углеродных кластеров // XXIX неделя науки СПбГТУ 27 ноября - 02 декабря 2000 года (ч.4: Физико-механический факультет и факультет медицинской физики и биоинженерии). Материалы межвузовской научной конференции. СПб:Издательство СПбГТУ. 2001. С. 27-28
6. Kornilov D.A., Melker A.I., Romanov S.N. New molecular dynamics predicts fullerene formation // Proceedings of the International Society for Optical Engineers. 2001. Vol. 4348. P. 146-153
7. Carbon nanotubes: formation and computer simulation / Melker A.I., Kornilov D.A., Romanov S.N., Izotova N.A. // Proceedings of SPAS (St. Petersburg Academy of Sciences on Strength Problems). 2002. Vol. 6. P. C35-C38
8. Kornilov D.A., Melker A.I., Romanov S.N. Thermal vibrations of carbon nanoclusters and fullerenes // Proceedings of SPAS (St. Petersburg Academy of Sciences on Strength Problems). 2002. Vol. 6. P. C39-C46
9. Kornilov D.A., Melker A.I. Mechanical properties of carbon nanotubes: a molecular dynamics study // Proceedings of SPAS (St. Petersburg Academy of Sciences on Strength Problems). 2003. Vol. 7. P. C27-C32
10. Carbon nanotubes: formation and computer simulation / Melker A.I., Kornilov D.A., Romanov S.N., Izotova N.A. // Proceedings of the International Society for Optical Engineers. 2003. Vol. 5127.

11. Kornilov D.A., Melker A.I., Romanov S.N. Conformation transitions in fullerenes at non-zero temperatures // Proceedings of the International Society for Optical Engineers. 2003. Vol. 5127.
12. Conformation transitions in cyclohexane and benzol / Melker A.I., Kornilov D.A., Vorobyeva T.V., Ivanov A.A. // Proceedings of the International Society for Optical Engineers. 2003. Vol. 5127.
13. Kornilov D.A., Melker A.I., Romanov S.N. Irregular forms of fullerenes: temperature influence // 6th Biennial International Workshop: Fullerenes and Atomic Clusters. Abstracts of Invited Lectures and Contributed Papers. IWFAC`2003. 2003. P. 275
14. Melker A.I., Kornilov D.A., Romanov S.N. Molecular dynamics study of formation and mechanical properties of carbon nanotubes // 6th Biennial International Workshop: Fullerenes and Atomic Clusters. Abstracts of Invited Lectures and Contributed Papers. IWFAC`2003. 2003. P. 223