

ОЦЕНКА МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОТРУБОК ПО ДАННЫМ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

В.П. Бескачко, Т.С. Сапожникова, Г.П. Вяткин

Механические свойства углеродных нанотрубок оценены с помощью квантовохимических расчетов из первых принципов и полуэмпирических. Рассмотрено влияние дефектов типа 5-7-7-5 на структуру и свойства нанотрубок. Дана сравнительная оценка вычислительной эффективности первопринципных и полуэмпирических методов для расчета углеродных наноструктур с числом частиц $\sim 10^2$.

Введение. Наноматериалы являются в настоящее время объектом интенсивных исследований как в связи с ожиданиями промышленного использования их уникальных свойств, так и в связи с фундаментальными проблемами интерпретации свойств низкоразмерных систем и их ансамблей. Малый размер частиц требует, с одной стороны, создания новых инструментальных средств для выполнения экспериментов, а с другой - применения методов расчета, способных оперировать с системами, содержащими число атомов N в интервале от $10^1 \div 10^3$ (фуллерены) до $10^5 \div 10^6$ (нанотрубки). Если в случае совершенных (бездефектных) структур объем вычислений может быть сокращен по соображениям симметрии, то в случае частиц, содержащих дефекты разного рода, приходится учитывать координаты всех частиц. Увеличение N в указанном интервале приводит к такому росту необходимых для решения задачи вычислительных ресурсов, что вычисления рано или поздно становятся невозможными на любой имеющейся в распоряжении исследователей вычислительной технике. Насколько рано и насколько поздно - зависит (при данной вычислительной мощности) от используемого расчетного метода. Наиболее затратными являются квантовомеханические методы, исходящие из «первых принципов», наименее - методы, описывающие движения частиц классическим образом (молекулярная механика).

Известны теоретические оценки трудоемкости для большинства расчетных методов, применяемых в рассматриваемой области. Эти оценки, как правило, являются асимптотическими, то есть справедливыми при достаточно больших N , в идеале - при $N \rightarrow \infty$. Поэтому они мало полезны при тех N , которые нас интересуют в связи с рассматриваемой задачей, особенно для N , лежащих в начале указанного выше интервала. По-видимому, единственный способ их получить состоит в выполнении прямых численных экспериментов. Такая информация нам представляется чрезвычайно полезной при планировании исследований, особенно в ситуации, когда исследователь не может рассчитывать на использование выдающихся вычислительных ресурсов. Ее получение является одной из целей настоящей работы. Другая цель заключается в исследовании строения и свойств углеродных нанотрубок, содержащих дефекты переключения связей, неэмпирическими и полуэмпирическими методами квантово-химического моделирования.

Эмпирические оценки трудоемкости расчетов. Оценка эффективности неэмпирических расчетов проводилась с использованием пакета GAMESS [1]. Здесь выбор метода означает выбор базиса. Нами для сравнения были выбраны 4 простейших базиса: STO-3G, MINI, 3-21G и 6-21G, различающиеся числом и видом базисных функций. В качестве тестовой рассматривалась задача оптимизации геометрии молекулы фуллерена C_{60} , для которой известны опытные значения длин связей. Стартовая конфигурация была создана с помощью молекулярно-динамических расчетов с использованием потенциала Терзоффа и заметно отличалась от наблюдаемой на опыте. Оказалось, что все используемые базисы дают примерно одинаковую погрешность в расчете длин связей (1-2%) и уверенно определяют число неэквивалентных связей (две). Использование более сложных базисов (DZP и 6-31G*) ненамного улучшает точность результатов. В табл. 1 приведены сведения о ресурсах, потраченных на решение задачи. В колонке 3 за единицу принято время, затраченное на расчеты в базисе STO-3G и составляющее 54 часа для процессора с частотой 700 МГц. Видно, что наиболее эффективными для рассматриваемой задачи являются базисы STO-3G и 3-21G. Такие же результаты в отношении времени расчетов были получены и при оптимизации фуллерена C_{30} с той разницей, что в базисе STO-3G предсказывается более широкий спектр длин

связей по сравнению с другими базисами, который, однако, приводит к тому же количеству неэквивалентных связей, если пренебречь различиями в длинах порядка $0,001 \text{ \AA}$ (0,1%). Кроме того, оптимизация геометрии нанотрубки типа (5.0) из 100 атомов в базисе STO-3G привела к структуре, не обладающей должной симметрией. Этого не происходило в расчетах с базисом 3-21G. Поэтому последний базис был выбран для расчетов из первых принципов.

Таблица 1

Вычислительные ресурсы, затрачиваемые неэмпирическими методами

Базис	Число базисных функций на атом углерода	Относительное время ЦП	Используемая память (words)	Число циклов оптимизации
STO-3G	5	1	855480	33
MINI	5	2,8	855480	48
3-21G	9	1,2	2355661	32
6-21G	9	3,1	2355661	34

Оценка эффективности полуэмпирических расчетов выполнялась с помощью пакета MORAC, содержащего методы MINDO/3, MNDO, AM1 и PM3. Рассматривалась задача оптимизация геометрии молекул фуллеренов C_{60} и C_{70} . Стартовые конфигурации создавались так же, как и выше. Результаты численных экспериментов для C_{60} представлены в табл. 2.

Таблица 2

Вычислительные ресурсы, затрачиваемые полуэмпирическими методами

	PM3	AM1	MINDO/3	MNDO	Эксперимент
Длины связей	1,457	1,464	1,496	1,474	$1,44 \pm 0,01$
	1,458		1,497		
	1,384	1,385	1,419	1,4	
Относительное время счета	1,05	1,0	12,9	1,1	

Принятое за единицу время счета в методе AM1 составляет 18 мин 41с. Видно, что наиболее точные предсказания длин связей фуллеренов дают методы PM3 и AM1, они же требуют минимального времени для решения задачи, которое минимум на два порядка меньше такового при неэмпирических расчетах с любым базисом. Поскольку наиболее точным оказался метод PM3, то он и был выбран для проведения дальнейших расчетов.

Оценка трудоемкости полуэмпирического расчета методом PM3 для нанотрубок (5.0) и (5.5) показала, что время, затрачиваемое на оптимизацию их геометрии, зависит от радиуса трубки. Для нанотрубки меньшего радиуса ((5.0)) зависимость времени расчета от числа атомов N лучше аппроксимируется полиномом четвертой степени (рис. 1а), а для нанотрубки большего радиуса ((5.5)) - полиномом третьей степени (рис. 1б). Это, по всей видимости, объясняется тем, что пара-

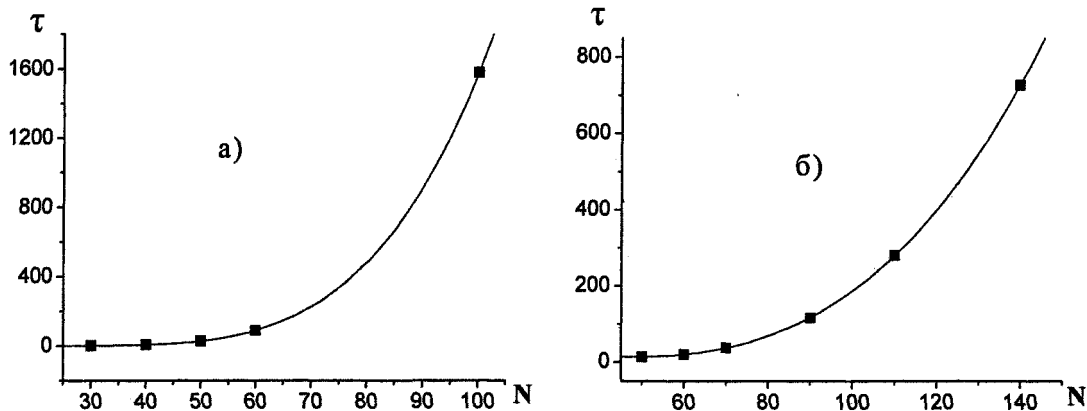


Рис. 1. Зависимость времени оптимизации τ (мин) методом PM3 геометрии нанотрубок от числа N атомов: а) для нанотрубки (5.0), б) для нанотрубки (5.5)

метризация полуэмпирических методов проводилась для графитового листа. Нанотрубки же являются напряженными структурами, причем, чем меньше их радиус, тем более они напряжены (тем сильнее свернут графитовый лист). Поэтому расчеты для нанотрубок меньшего радиуса и занимают значительно больше времени, чем для нанотрубок большего радиуса (5.5).

Зависимость трудоемкости расчетов от числа атомов N для первопринципных методов показана на рис. 2. Здесь приведено время выполнения одной итерации при формировании оператора

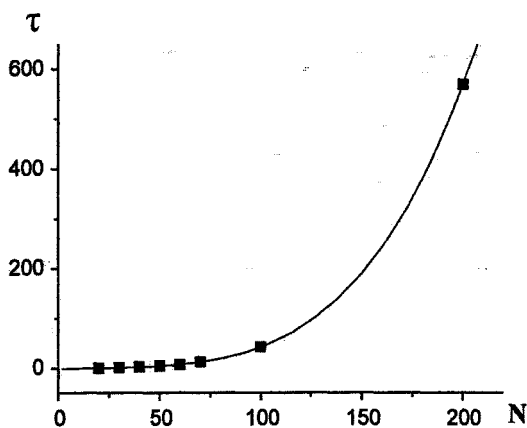


Рис. 2. Зависимость времени τ (мин) одной итерации от числа атомов N в неэмпирических расчетах наноструктур

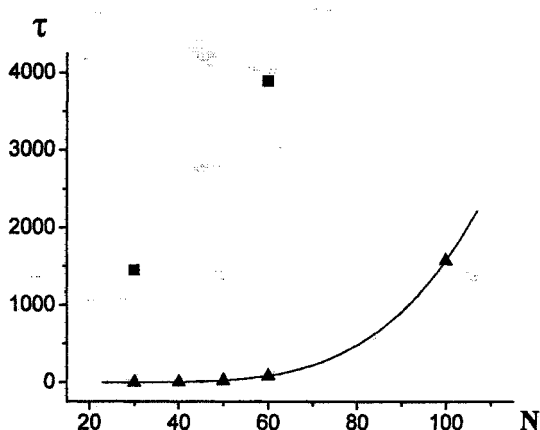


Рис. 3. Время оптимизации τ (мин) геометрии нанотрубки (5.0) полуэмпирическим методом РМЗ (▲) и из первых принципов (■) в зависимости от числа атомов

Фока. На рис. 3 сравнивается время оптимизации геометрии молекулы из соответствующего числа атомов при неэмпирических и полуэмпирических расчетах. Все данные относятся к процессору с частотой 700 МГц. Из рисунков видно, что трудоемкость полуэмпирических расчетов резко возрастает при $N \sim 100$, неэмпирические расчеты становятся необозримыми уже при $N \sim 50$. Данные результаты относятся к «последовательным» вычислениям. Их характер, очевидно, сохранится и при использовании параллельных вычислительных систем, изменится лишь масштаб на оси ординат. Так, оптимизация из первых принципов геометрии нанотрубки (5.0) из 50 атомов на 7 узлах (Athlon XP 2,8 МГц, оперативная память 1Гб) вычислительного кластера МВС-100 кафедры ОТФ ЮУрГУ заняла 4,5 часа. По нашим оценкам, оптимизация нанотрубки из 200 атомов на 20 подобных узлах займет около 80 часов.

Учет граничных условий при моделировании свойств нанотрубок. Длина синтезируемых на практике нанотрубок достигает микрометров, но возможности моделирования свойств столь протяженных наноструктур, как показано выше, ограничены мощностью компьютеров. Поэтому по необходимости приходится ограничиваться расчетами систем меньшего размера. Это приводит, однако, к возникновению так называемых граничных (краевых) эффектов. Чтобы этого избежать, используют следующие методы:

- 1) вводят периодические граничные условия вдоль оси нанотрубки,
- 2) к открытым концам нанотрубки присоединяют «крышки» - половинки фуллеренов соответствующего диаметра,
- 3) оборванные связи на открытых концах нанотрубки насыщают водородом. В наших расчетах для учета краевых эффектов использовались два последних метода.

Моделирование дефекта переключения связей. Для моделирования дефекта переключения связей 5-7-7-5 одна из связей поворачивается на угол 90° . При этом в графитовой сетке, состоящей из шестиугольников (рис. 4), образуются 2 пятиугольника и 2 семиугольника, как показано на рис. 5. При этом ни число атомов, ни число связей, образуемых каждым из них, не изменяется.

В зеркальных нанотрубках все связи можно разделить на два типа: связи, расположенные вдоль оси нанотрубки, и связи, расположенные поперек оси. Соответственно возможны два способа расположения дефекта 5-7-7-5 (поворот связи, ориентированной вдоль оси, и поворот связи, ориентированной поперек оси).

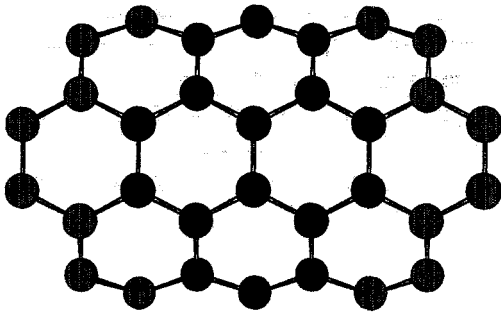


Рис. 4. Фрагмент поверхности идеальной нанотрубки

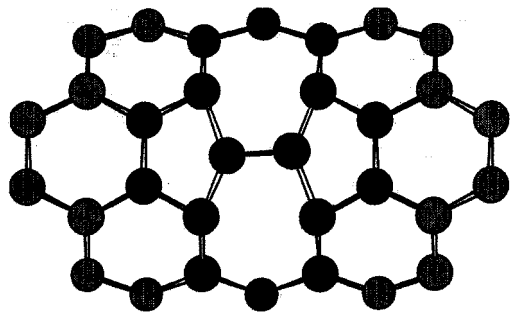


Рис. 5. Фрагмент поверхности нанотрубки, содержащей дефект переключения связей 5-7-7-5

Оценка механических свойств. Из первых принципов были рассчитаны модули упругости идеальных и дефектных нанотрубок. Алгоритм расчета состоял из следующих шагов: 1) оптимизация геометрии ненапряженной стартовой конфигурации идеальной нанотрубки, определение полной энергии и координат атомов, 2) создание напряженной (деформированной) структуры путем однородного сжатия или растяжения трубки вдоль ее оси, 3) оптимизация геометрии напряженной нанотрубки при фиксированных положениях крайних атомов углерода, определение полной энергии и координат атомов. Результатом вычислений являлась зависимость энергии нанотрубки от ее удлинения, по которой затем вычислялись модули растяжения - сжатия. Для идеальной нанотрубки (5.0), состоящей из 30 атомов со свободными краями, зависимость энергии от относительного удлинения показана на рис. 6. С хорошей точностью эта зависимость является квадратичной, что указывает на упругий характер деформации нанотрубки. Соответствующий модуль упругости составил 0,91 ТПа. Для той же нанотрубки, но состоящей из 70 атомов с наводороженными крайними атомами углерода, этот модуль оказался равным 1,434 ТПа. Разница в модулях, вероятно, означает, что для столь коротких трубок краевые эффекты весьма существенны. Тем не менее, эти результаты удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями (0,4-5,4 ТПа) [2-14] и результатами других теоретических расчетов (1-7 ТПа) [15-17].

Для исследования влияния дефектов на механические свойства нанотрубок были рассчитаны модули упругости трубки (5.0) из 70 атомов с дефектом 5-7-7-5, расположенным поперек и вдоль ее оси (рис. 7). Они составили 1,58 и 1,64 ТПа соответственно. Таким образом, внедрение дефекта переключения связей приводит к увеличению модуля упругости нанотрубки, при этом дефект, ориентированный вдоль оси трубки сильнее увеличивает ее упругость.

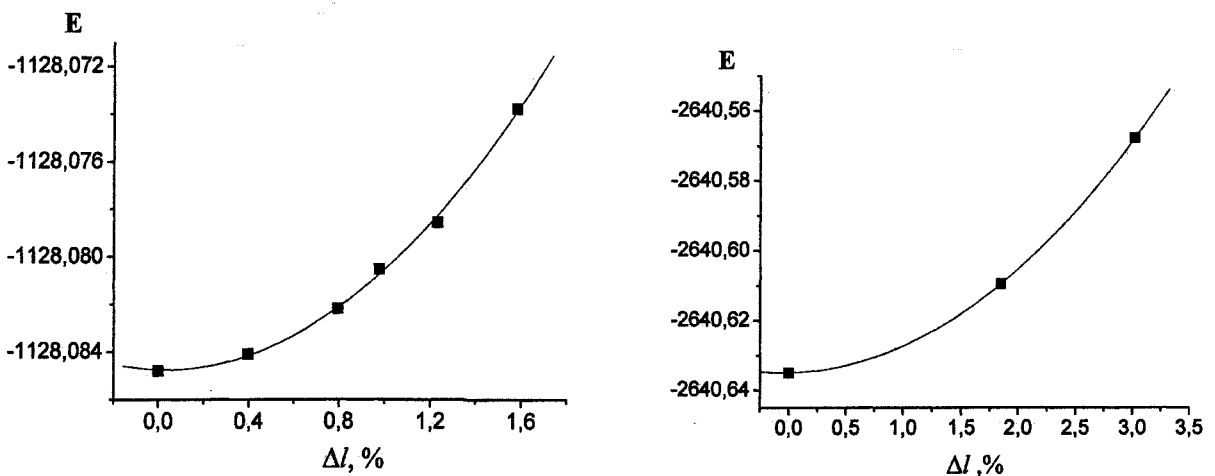


Рис. 6. Зависимость полной энергии от относительного удлинения для идеальных нанотрубок (5.0) из 30 атомов (слева) и 70 атомов (справа)

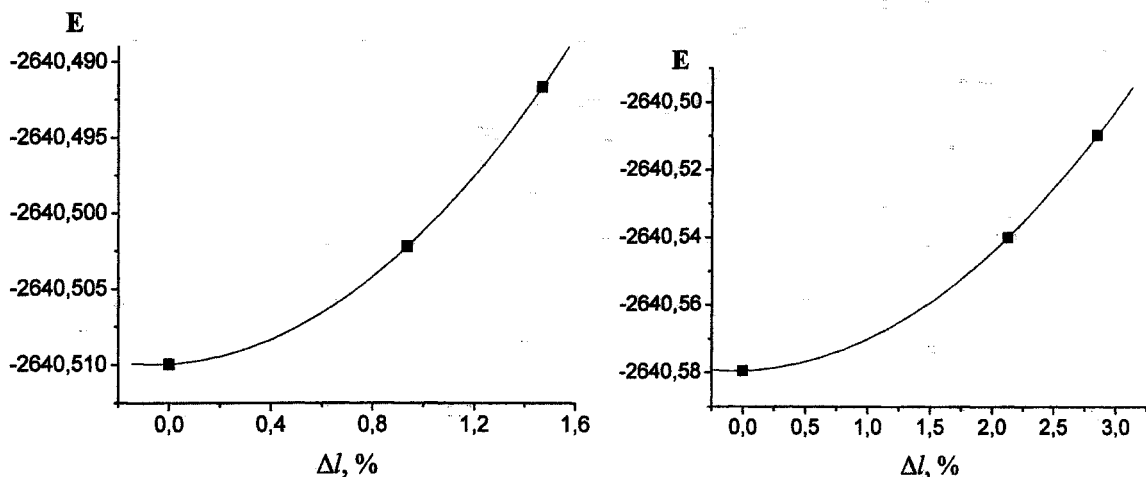


Рис. 7. Зависимость полной энергии от относительного удлинения для нанотрубки (5.0) с расположением дефекта поперек (слева) и вдоль (справа) оси нанотрубки

Были рассчитаны также энергии образования дефектов 5-7-7-5 для нанотрубок типов (5.0) и (5.5) с закрытыми концами, состоящих из 100 атомов (полуэмпирическим методом PM3), а также для нанотрубки (5.0) с наводороженными торцами, состоящей из 70 атомов углерода (методом Хартри-Фока в базисе 3-21G). Расчеты подтвердили, что нанотрубка (5.5) из 100 атомов является более устойчивой конфигурацией, чем нанотрубка (5.0) из 100 атомов. Это объясняется тем, что, имея больший диаметр, нанотрубка (5.5) является менее напряженной структурой.

Расчеты показали, что энергетические и геометрические характеристики зависят от расположения дефекта: во всех трех случаях наименее выгодным оказался дефект, образуемый поворотом поперечных связей нанотрубок. При появлении дефектов изменяется геометрия трубки, она изгибается, скручивается и пр. Для трубки типа (5.0), например, было обнаружено, что она изгибается только при повороте продольной связи, а при повороте поперечной - скручивается.

Заключение. Проведенные расчеты позволили оценить применимость первопринципных и полуэмпирических расчетов для изучения свойств таких систем как нанотрубки и фуллерены. Были определены оптимальные для проведения расчетов базис (неэмпирический расчет) и метод (полуэмпирический расчет). Помимо этого, для полуэмпирических расчетов установлена зависимость времени расчета от конфигурации нанотрубки. Рассчитаны модули упругости идеальных и дефектных нанотрубок. Определено влияние дефекта на конфигурацию нанотрубки и модуль упругости в зависимости от его расположения.

Литература

1. Shmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. J. Corp. Chem. 14, 1347-1363 (1993).
2. Treacy M.M.J., Ebbesen T.W., Gibson JM. Exceptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotubes // Nature 1996, 381(6584). - P. 678-680.
3. Krishnan A., Dujardin E., Ebbesen T.W., et al. Young's modulus of single-walled nanotubes // PhysRevB 1998, 58(20).-P. 14013-14019.
4. Wong E.W., Sheehan P.E., Lieber CM. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes // Science 1997,277(5334). - P. 1971-1975.
5. Salvetat J.P., Kulik A.J., Bonard J.M., et al. Elastic modulus of ordered and disordered multi-walled carbon nanotubes // Advanced Materials 1999,11(2). - P. 161-165.

6. Salvétat J.P., Briggs G.A.D., Bernard J.M., et al. Elastic and shear modulus of single-walled carbon nanotube ropes // *Phys Rev Lett* 1999, 82(5). - P. 944-947.
7. Yu M.F., Files B.S., Arepalli S., Ruoff R.S. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties // *Phys Rev Lett* 2000, 84(24). - P. 5552-5555.
8. Yu M.F., Lourie O., Dyer M.J., et al. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load // *Science* 2000, 287(5453). - P. 637-640.
9. Yao Z., Zhu C., Cheng M., et al. Research on mechanical properties of carbon nanotube using molecular dynamics // *Vac. Electron.* 2002, 5. - P. 5-7.
10. Corawell C.F., Wille L.T. Simulations of the elastic response of singlewalled carbon nanotubes // *Comput. Mater. Sci.* 1998, (10). - P. 42-45.
11. Sinnott S.B., Shenderova O.A., White C.T., Brenner D.W. Mechanical properties of nanotubule fibers and composites determined from theoretical calculations and simulations // *Carbon* 1998, 36. - P. 1-9.
12. Shintani K., Narita T. Atomistic study of strain dependence of Poisson's ratio of single-walled carbon nanotubes // *Surf. Sci.* 2003, 532-535. - P. 862-868.
13. Hernandez E., Goze C., Bernier P., Rubio A. Elastic properties of C and BXCYNZ composite nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* 1998, 80. - P. 4502-4505.
14. Zhang P.H., Lammert P.E., Crespi V.H. Plastic deformations of carbon nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* 1998, 81(24). - P. 5346-5349.
15. Chang T., Gao H. Size-dependent elastic properties of a single-walled carbon nanotube via a molecular mechanics model // *J. Mech. Phys. Solids* 2003, 51. - P. 1059-1074.
16. Xiao J.R., Gama B.A., Gillespie Jr J.W. An analytical molecular structural mechanics model for the mechanical properties of carbon nanotubes // *Int. J. Solids Struct.* 2005, 42. - P. 3075-3092.
17. Popov V.N., Van Doren V.E., Balkanski M. Elastic properties of singlewalled carbon nanotubes // *Phys. Rev. B* 2000, 61. - P. 3078-84.

Поступила «редакцию 8 декабря 2006г.