УДК 538.913

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ В МАССИВЕ: КОНКУРЕНЦИЯ ВАНДЕРВААЛЬСОВЫХ И УПРУГИХ СИЛ

В. В. Смирнов*, Л. И. Маневич**

Представлено академиком РАН А.А. Берлиным 08.10.2018 г.

Поступило 08.10.2018 г.

Взаимодействие Ван-дер-Ваальса между углеродными нанотрубками приводит к их агломерации в жгуты или пряди. При такой самосборке идентичные нанотрубки собираются в массивы с высокой степенью упорядочивания, образуя квазикристаллическую структуру. Однако силы Ван-дер-Ваальса приводят не только к взаимному притяжению нанотрубок, но и к деформации сечения, нормального к их осям. В работе представлен анализ деформации нанотрубок и параметров кристаллической решетки в зависимости от размера нанотрубок и симметрии кристалла.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, силы Ван-дер-Ваальса, упорядоченный массив углеродных нанотрубок, упругие деформации.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524862173-177>

1. ВВЕДЕНИЕ

Под действием сил Ван-дер-Ваальса нанотрубки одинакового строения могут образовывать кристаллические структуры, которые оказываются достаточно устойчивыми даже под действием внешних сил [1–4]. Как известно [5], нанотрубки достаточно большого диаметра проявляют склонность к коллапсу под действием сил Ван-дер-Ваальса, действующих между атомами углерода, принадлежащими одной и той же нанотрубке. Однако при агломерации нанотрубок в упорядоченный массив их устойчивость повышается. При этом, вообще говоря, нанотрубки испытывают полигонизацию, определяемую симметрией их окружения [3, 4]. Взаимодействие углеродных нанотрубок с другими углеродными наноструктурами: графеновыми листами, нанотрубками различного диаметра и пространственной ориентации, карбеновыми нитями, исследовалось многократно [6–10] в приближении недеформируемых нанотрубок. Исключением, пожалуй, является работа [11], в которой рассматривается контактная задача для двух нанотрубок. Однако очевидно, что мода деформации нанотрубки при взаимодействии с ближайшими соседями должна

определяться симметрией ее окружения. В работе [12] была рассмотрена полуэмпирическая модель кристалла из нанотрубок с учётом деформации их поперечного сечения, вызванного взаимодействием с соседними нанотрубками, для случая плотной гексагональной (треугольной) упаковки. Показано, что удельная энергия кристалла имеет немонотонную зависимость от диаметра нанотрубок. В настоящей работе представлен анализ влияния диаметра нанотрубок и симметрии ближайшего окружения на деформацию нанотрубок и постоянную решётки “трубчатого кристалла”.

2. ЭНЕРГИЯ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ

Рассмотрим упорядоченный массив одинаковых параллельных нанотрубок, каждая из которых имеет n ближайших соседей. Нанотрубки предполагаем достаточно длинными, чтобы можно было пренебречь влиянием краёв. Каждую нанотрубку будем рассматривать как упругую тонкую оболочку, характеризуемую радиусом R и эффективной толщиной стенки $\eta \ll R$ [13, 14]. В этом случае поле смещений точек поверхности нанотрубки зависит от числа ближайших соседей n и может быть записано в виде

$$\{u, v, w\} = \{U_n \cos n\theta, V_n \sin n\theta, W_n \cos n\theta\}, \quad (1)$$

где u, v, w — соответственно продольная, тангенциальная и радиальная компоненты смещения, θ —

Федеральный исследовательский центр
химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской Академии наук, Москва

*E-mail: vvs@polymer.chph.ras.ru

**E-mail: lmanev@chph.ras.ru

азимутальный угол в сечении, нормальном к оси нанотрубки. Амплитуды V_n и W_n определяют отклонение сечения от кругового.

В кристалле из нанотрубок энергия упругой деформации вместе с энергией Ван-дер-Ваальса определяет основное состояние и параметры кристалла. Потенциальная энергия упорядоченного массива нанотрубок может быть представлена в виде

$$E = U_{el} + U_{in} + U_{out}, \quad (2)$$

где U_{el} — энергия упругой деформации, определяемой полем смещений $\{u, v, w\}$; U_{in} и U_{out} — энергии взаимодействия между атомами углерода, принадлежащими к одной и той же и к соседним нанотрубкам, соответственно. В дальнейшем мы будем рассматривать энергию на единицу длины нанотрубки, не оговаривая это каждый раз.

Энергия Ван-дер-Ваальса описывается потенциалом Леннарда—Джонса, параметры которого для углеродных наноструктур хорошо определены:

$$V(x) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{x} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{x} \right)^6 \right], \quad (3)$$

где $\epsilon = 2,84$ мэВ и $\sigma = 3,403$ Å.

В соответствии со сделанным выше предположением будем считать, что атомы углерода распределены по поверхности нанотрубки с плотностью $\rho_s = 4 / (3\sqrt{3}a^2)$ (a — длина C—C-связи в графене). В этом случае энергия Ван-дер-Ваальса может быть представлена в виде интеграла по поверхности нанотрубок:

$$U_{vdW} = (2\pi\rho_s)^2 \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_0^{2\pi} d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\theta_2 \tilde{R}(\theta_1) \tilde{R}(\theta_2) V(r), \quad (4)$$

где r — расстояние между атомами углерода на поверхности нанотрубок. Величины $\tilde{R}$ описывают отклонение контура сечения нанотрубки от окружности.

Для энергии “самодействия” (U_{in}) величина r записывается как

$$r^2 = z^2 + R^2 [(1 + W_n \cos n\theta_1)^2 + (1 + W_n \cos n\theta_2)^2 - 2(1 + W_n \cos n\theta_1)(1 + W_n \cos n\theta_2) \cos(\theta_1 - \theta_2)], \quad (5)$$

где z — координата вдоль оси нанотрубки. При вычислении энергии взаимодействия между соседними нанотрубками расстояние r записывается как

$$r^2 = z^2 + R^2 [(h + (1 + W_n \cos n\theta_1) \cos \theta_1 - (1 + W_n \cos n\theta_2) \cos \theta_2)^2 +$$

$$((1 + W_n \cos n\theta_1) \sin \theta_1 - (1 + W_n \cos n\theta_2) \sin \theta_2)^2], \quad (6)$$

где $h \gtrsim 2$ — безразмерное расстояние между осями нанотрубок (постоянная решётки).

Расчёт энергии упругой деформации тонкой оболочки, вообще говоря, очень сложная задача. Однако в рассматриваемом случае деформация нанотрубки аналогична деформации тонкого упругого кольца, при которой сохраняется контурная длина сечения, нормального к оси нанотрубки. Это позволяет связать амплитуды радиальных и тангенциальных смещений поверхности [15]:

$$V_n = -\frac{1}{n} W_n \quad (7)$$

Полагая продольные деформации и деформации сдвига пренебрежимо малыми, для энергии упругой деформации получаем [15]:

$$U_{el} = \frac{YR\eta}{1-\nu^2} \frac{\beta^2}{24} (n^2 - 1) W_n^2, \quad (8)$$

где Y — модуль Юнга графена, $\nu \sim 0,2$ — коэффициента Пуассона нанотрубки; $\beta = \eta/R$ ($\eta \approx 0,67$ Å).

Минимизируя энергию (2) по отношению к амплитуде W_n и расстоянию h между осями нанотрубок, можно найти равновесную конфигурацию и энергию кристалла. К сожалению, интегралы (4) не могут быть представлены в аналитическом виде, поэтому их оценки приходится выполнять численными методами. Спонтанная агломерация нанотрубок приводит к плотной гексагональной (треугольной) упаковке, однако, имея в виду современное развитие нанотехнологий и с целью оценки влияния симметрии на свойства такого кристалла, здесь мы представляем результаты расчётов для треугольной, квадратной и одномерной решёток.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку обсуждаемый подход основан на описании нанотрубки как тонкой оболочки, основным параметром является её радиус, тогда как иные параметры оказывают влияние только через упругие константы. Поэтому все расчёты были выполнены для нехиральных нанотрубок (m, m). На рис. 1 показан фрагмент кристалла из нанотрубок с радиусом $R = 10,85$ Å с плотной гексагональной упаковкой. Согласно полученным данным, безразмерная амплитуда радиального смещения составляет $W \simeq -0,039$, а постоянная решётки $h = 2,234$. На рисунке хорошо

Рис. 1. Фрагмент упорядоченного массива нанотрубок (16, 16) с радиусом $R = 10,85 \text{ \AA}$ с плотной гексогональной упаковкой. Постоянная решётки $L = 2,234R$.

видна “полигонизация” нанотрубок — сечение напоминает шестиугольник со сглаженными вершинами. На рис. 2 показаны значения безразмерных амплитуд W_n и постоянных решётки h для нанотрубок различного радиуса и различных типов упаковок. Обращает на себя внимание тот факт, что для квадратной и треугольной решёток соотношения между амплитудой и постоянной решётки, хотя и различаются по значению, но носят единообразный характер, тогда как для одномерной решётки зависимость амплитуды от постоянной решётки совершенно иная. Это подтверждает и анализ рис. 3, где представлена зависимость амплитуды радиального сме-

Рис. 2. Значения амплитуды радиального смещения и расстояния между осями нанотрубок. Здесь и на рис. 3, 4 сплошная, штриховая и штрихпунктирная кривые соответствуют треугольной, квадратной и одномерной решёткам.

щения от радиуса нанотрубки. Для треугольной и квадратной решёток малые радиусы соответствуют меньшим амплитудам, тогда как для одномерной решётки, — наоборот. Для нанотрубок с радиусом $R \gtrsim 8 \text{ \AA}$ в случаях треугольной и квадратной решёток амплитуда радиального смещения превышает пороговое значение $w_* = -1/(n^2 + 1)$, выше которого сечение нанотрубки перестаёт быть выпуклым. Поэтому точки, соответствующие минимальному расстоянию между стенками, не лежат на прямой, соединяющей оси нанотрубок, что хорошо видно на рис. 1. В таком случае минимальное расстояние между атомами углерода, принадлежащими соседним нанотрубкам, надо вычислять, минимизируя выражение (6) по отношению к азимутальным углам θ_1 и θ_2 . Соответствующие зависимости минимальной дистанции

Рис. 3. Безразмерная амплитуда радиального смещения.

между стенками нанотрубок для различных упаковок показаны на рис. 4. Там же показаны минимальные расстояния между стенками, рассчитанные в приближении недеформируемых нанотрубок [10]. Видно, это приближение хорошо описывает минимальное расстояние только для случая одномерной решётки. Нанотрубки малого радиуса $R \lesssim 6 \text{ \AA}$ в случае квадратной и треугольной решёток оказываются слабо деформированными, поэтому они также соответствуют приближению [10].

Таким образом, систематический анализ упорядоченных массивов углеродных нанотрубок показывает, что на деформацию нанотрубок и расстояние между ними существенным образом влияют как диаметр нанотрубок, так и симметрия решётки. При этом одномерный массив оказывается ближе по своим характеристикам к кристаллу недеформируемых нанотрубок. Нанотрубки в квазидвумерных решётках (треугольной и квадратной) имеют существенно большую деформацию по сравнению с одномерными системами. Более того, для треугольной решётки наблюдается ярко выраженный экстремальный характер зависимости минимального расстояния между стенками нанотрубок от их диаметра. Такое поведение, вообще говоря, коррелирует с экстремальной зависимостью удельной энергии кристалла из нанотрубок [12] и объясняется тем, что для нанотрубок малого диаметра взаимодействие Ван-дер-Ваальса существенно только для относительно малой части поверхности, тогда как для нанотрубок большего размера их деформация приводит к тому, что почти вся поверхность нанотрубки взаимодействует с соседями, что делает такую систему подобной графиту. Более странным представляется поведение минимального расстояния для квадратной

решётки. В этом случае сечение нанотрубки напоминает квадрат и вклад в энергию изгиба оболочки в его “вершинах” превышает выигрыш от более близкого расстояния между стенками. Однако в любом случае наличие начальной деформации нанотрубок в упорядоченном массиве должно существенно сказываться на деформационных и колебательных свойствах.

Источник финансирования. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ 16–13–10302).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thess A., Lee R., Nikolaev P., Dai H., Petit P., Robert J., Xu C., Lee Y.H., Kim S.G., Rinzler A.G., Colbert D.T., Scuseria G.E., Tomanek D., Fischer J.E., Smalley R.E. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes // *Sci.* 1996. V. 273. № 5274. P. 483–487.
2. Schlittler R.R., Seo J.W., Gimzewski J. K., Durkan C., Saifullah M. S. M., Welland M. E. Single Crystals of Single-Walled Carbon Nanotubes Formed by Self-Assembly // *Science*. 2001. V. 292. № 5519. P. 1136–1139.
3. Tang J., Qin L.-C., Sasaki T., Yudasaka M., Mutsaers A., Iijima S. Compressibility and Polygonization of Single-Walled Carbon Nanotubes Under Hydrostatic Pressure // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. № 9. P. 1887–1889.
4. Sharma, S.M., Karmakar S., Sikka S.K., Teredesai P.V., Sood A.K., Govindaraj A., Rao C.N.R. Pressure-Induced Phase Transformation and Structural Resilience of Single-Wall Carbon Nanotube Bundles // *Phys. Rev. B*. 2001. V. 63. № 20. P. 205417 (1–5).
5. Tang T., Jagota A., Hui C.-Y., Glassmaker N.J. Collapse of Single-Walled Carbon Nanotubes // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. № 7. P. 074310 (1–6).
6. Girifalco L. A., Hodak M., Lee R. Carbon Nanotubes, Buckyballs, Ropes, and a Universal Graphitic Potential // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 62. № 19. P. 13104–13110.
7. Volkov A.N., Zhigilei L.V. Mesoscopic Interaction Potential for Carbon Nanotubes of Arbitrary Length and Orientation // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. № 12. P. 5513–5531.
8. Sun C.H., Yin L.C., Li F., Lu G.-Q., Cheng H.-M. Van der Waals interactions Between Two Parallel Infinitely Long Single-Walled Nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* 2005. V. 403. № 35. P. 343–346.
9. Sun C.-H., Lu G.-Q., Cheng H.-M. Simple Approach to Estimating the van der Waals Interaction between Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. № 19. P. 195414 (1–5).
10. Zhao J., Jiang J.-W., Jia Y., Guo W., Rabczuk T. A Theoretical Analysis of Cohesive Energy between Carbon

Рис. 4. Минимальное расстояние между стенками нанотрубок; 1, 2, 3 соответствуют треугольной, квадратной и одномерной решеткам. Штриховой линией показаны значения в приближении недеформируемых нанотрубок [10].

- Nanotubes, Graphene and Substrates// Carbon. 2013. V. 57. P. 108–119.
11. *Tang T., Jagota A., Hui C.-Y.* Adhesion between Single-Walled Carbon Nanotubes// J.Appl. Phys. 2005. V. 97. № 7. P. 074304 (1–6).
12. *Tersoff J., Ruoff R.S.* Structural Properties of a Carbon-Nanotube Crystal// Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. № 5. P. 676–679.
13. *Silvestre N., Wang C.M., Zhang Y.Y., Xiang Y.* Sanders Shell Model for Buckling of Single-Walled Carbon Nanotubes with Small Aspect Ratio// Composite Structures. 2011. V. 93. № 7. P. 1683–1691.
14. *Rafiee R., Moghadam R.M.* On the modeling of carbon nanotubes: A critical review//Composites: Part B. 2014. V. 56. P. 435–449.
15. *Smirnov V.V., Manevitch L.I., Strozzi M., Pellicano F.* Nonlinear Optical Vibrations of Single-Walled Carbon Nanotubes. 1. Energy exchange and localization of low-frequency oscillations// Physica D: Nonlinear Phenomena. 2016. V. 325. P. 113–125.

CARBON NANOTUBES IN ARRAYS: COMPETITION OF VAN DER WAALS AND ELASTIC FORCES

V. V. Smirnov, L. I. Manevitch

*N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russian Federation*

Presented by Academician of the RAS A.A. Berlin October 8, 2018

Received October 8, 2018

The van der Waals interaction between carbon nanotubes leads to forming the agglomerates. If the nanotubes are the same diameters and lengths they are associated into regular structure like a crystal. However, the van der Waals forces also result to some deformation of the nanotubes. This work presents the analysis of the influence of the nanotubes' diameters and the symmetry of their arrangement on the nanotube deformation and intertube distances.

Keywords: carbon nanotubes, van der Waals interaction, carbon nanotube crystal, elastic deformation.