

Моделирование структурных и термических свойств тубулярных нанокристаллитов оксида магния

© А.Н. Еняшин, Г. Зайферт*, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

* Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, TU Dresden,
01062 Dresden, Germany

E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 3 июня 2005 г.)

В рамках модели парных потенциалов исследованы морфология, энергетическая устойчивость и термическое поведение семейства тубулярных нанокристаллитов MgO. Установлено, что рост числа стенок резко повышает устойчивость полых кристаллитов MgO призматической морфологии. Сделано заключение о том, что данные наноструктуры будут отличаться значительной стабильностью свойств в широком интервале их размеров.

Работа поддержана РФФИ (грант № 04-03-32111) и Фондом поддержки научных школ (грант ВШ-829.2003.3).

PACS: 61.46.Fg, 65.80.+n, 73.22.-f

1. Введение

Открытие каркасных наноструктур углерода — фуллеренов и нанотрубок (НТ), обладающих уникальными физическими свойствами, — и перспективы их технологических применений определили большой интерес к созданию новых наноструктурированных материалов. Наиболее вероятными кандидатами для получения НТ или фуллереноподобных кластеров (ФПК) являются вещества, образующие в конденсированном состоянии слоистые фазы, когда фрагменты их атомных (молекулярных) слоев формируют каркасы искомым наноструктур: оболочки ФПК или стенки НТ. Действительно, в настоящее время подавляющее большинство НТ и ФПК получено для соединений, имеющих слоистые фазы: BN, $V_xC_yN_z$, CN_x , бинарные или тройные халькогениды, галиды, некоторые оксиды металлов и т.д. [1–7].

С другой стороны, в последние годы удалось получить (или предсказать) нанотубулярные формы веществ, которые не имеют слоистых кристаллических модификаций. Таковыми являются, например, трубки металлов (Bi, Pb, Ag), карбида кремния SiC, различных полупроводниковых материалов (Si/Ge, Cr/Si/SiGe) и др. [4–7].

К группе веществ, *a priori* нехарактерных в качестве „прекурсоров“ каркасных наноструктур, относятся соединения с кубической (типа B1) структурой, в частности, карбиды и нитриды *d* металлов. Тем не менее в 1991 г. удалось получить первые каркасные (фуллереноподобные) нанокластеры — так называемые металлокарбоздрены Ti_8C_{12} , Zr_8C_{12} и другие [8]. В следующие годы число синтезированных наноструктур карбидов *d* металлов значительно возросло: например, в настоящее время известны кристаллические нанопровода, наносферы, полые полиэдрические нанокристаллиты карбида титана [9–12], а недавно (2005 г. [13]) было опубликовано первое сообщение о получении

НТ карбида ниобия (NbC), для которых наблюдалась сверхпроводимость при $T_C \sim 11$ К.

Наряду с упомянутыми карбидами и нитридами высокосимметричная кубическая (типа B1) структура характерна для широкого круга оксидов металлов. Одним из таких оксидов, имеющих интересные физические свойства и широко использующихся в катализе, в технологии огнеупорных и сложных керамических материалов является монооксид магния MgO. Синтезированы различные наноформы MgO — наноленты [14], нанопровода [15], нанопластинки [16], а также семейство квазиодномерных (1D) полых кристаллических наноструктур — НТ [17–19]. В отличие от „классических“ цилиндрических НТ эти полые протяженные 1D нанокристаллиты имеют выраженную „огранку“ стенок и полигональные сечения.

Стабильность и электронные характеристики семейства малых (с числом атомов $N \leq 70$) каркасных кластеров оксида магния $(MgO)_n$ исследовались с использованием методов молекулярной динамики (МД) и квантовой теории в ряде работ [20–24]. Предметом настоящей работы является определение стабильности больших ($N \sim 10\,000$) тубулярных нанокристаллитов MgO с наблюдавшейся экспериментально полигональной морфологией в зависимости от их размеров, толщины стенок и температуры.

2. Модели и методы расчета

Как отмечалось, синтезируемые полые 1D нанокристаллиты (нанотрубки) MgO имеют полигональные типы поперечных сечений и образованы на основе негексагональных слоев [17,18]. Структурные модели рассмотренных однослойных тубулярных нанокристаллитов (ТНК) MgO с квадратными сечениями показаны

Таблица 1. Параметры использованных парных потенциалов взаимодействий ионов в MgO в модели Борна*

Связь	A_{ij}, eV	$\rho_{ij}, \text{\AA}$	$C_{ij}, \text{eV/\AA}^6$
Mg–Mg	0.0	1.0	0.0
Mg–O	821.6	0.3242	0.0
O–O	22764.0	0.1490	27.88

* Заряды и массы ионов равны $q_{\text{Mg}} = +2$, $m_{\text{Mg}} = 24.3050 \text{ а.е.}$ $q_{\text{O}} = -2$, $m_{\text{O}} = 15.9994 \text{ а.е.}$

на рис. 1. ТНК составлены на основе атомного мотива [001] плоскости кристаллического MgO. Семейство этих ТНК будем классифицировать с использованием индексов n — числа атомов, образующих периметр их квадратного сечения, деленного на четыре. Тогда при четных значениях n в углах сечений ТНК находятся атомы одного (Mg или O, см. рис. 1), при нечетных n — атомы разных типов (Mg и O). Длина рассмотренных тубулярных нанокристаллитов составляла 30 постоянных решеток, т. е. общее число атомов в каждом ТНК $N = 240n$. Наряду с однослойными анализировали двух- и трехслойные ТНК, представляющие собой системы „вложенных“ друг в друга однослойных ТНК. Для их обозначения использовали аналогичную систему индексов, подразумевая, что, например, двухслойный нанокристаллит 3@5 образован „вложенными“ однослойными 3 и 5 ТНК.

Для расчетов стабильности ТНК использована методология модели парных потенциалов, основанная на модели Борна. Дальнедействующие кулоновские взаимодействия между парой атомов (i и j) с зарядами q_i , q_j , находящимися на расстоянии r_{ij} , определяются как

$$V_{ij}^C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \quad (1)$$

Короткодействующие взаимодействия (отталкивание между ядрами, электронными оболочками и ван-дер-ваальсовские силы) представлялись в форме потенциала Букингема

$$V_{ij}^B = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}, \quad (2)$$

где A_{ij} , ρ_{ij} и C_{ij} — параметры, разные для каждого типа парных взаимодействий. Используются параметры для

оксида магния (табл. 1), предложенные авторами [25] и успешно примененные при изучении кристаллической и молекулярных форм MgO [23,25,26].

Суммарная потенциальная энергия тубулярного нанокристаллита из N ионов представляет собой сумму энергий взаимодействия всех пар ионов

$$V_{\text{pot}} = \sum_i \sum_{j>i}^{N-1} (V_{ij}^C + V_{ij}^B). \quad (3)$$

Энергия связи системы (на ион) определялась как

$$E_b = \frac{-V_{\text{pot}}}{N}. \quad (4)$$

При оптимизации геометрии ТНК использован метод пошагового спуска. Для изучения термической стабильности исследуемых структур проведено их молекулярно-динамическое моделирование при условии постоянных объема и температуры (NVT ансамбль). Скорости частиц перенормировывались в соответствии с температурой. Все МД вычисления включали по 5000 итераций с временным шагом 2 fs.

3. Результаты и их обсуждение

Результаты оптимизации геометрии тубулярных нанокристаллитов MgO показаны на рис. 1–4. Прежде всего, можно видеть, что морфология ТНК оказывается очень чувствительной к их величине (периметру) и числу слоев, образующих стенки полых кристаллитов. Так, однослойные ТНК при малых n после структурной оптимизации принимают цилиндрическую форму (рис. 1), что полностью согласуется с предшествующими исследованиями малых кластеров MgO [22,24]. Однако с ростом n разница между начальной и конечной геометриями однослойных трубок уменьшается, и оптимизированные структуры сохраняют форму квадратных призм со сглаженными ребрами (рис. 2). Призматическую морфологию (характерную для синтезируемых полых 1D наноструктур MgO) имеют все двух- и трехслойные ТНК (рис. 3, 4).

Длины связей Mg–O в ТНК отличаются в зависимости от направления относительно оси кристаллита и числа

Таблица 2. Средние длины связей Mg–O (Å) вдоль и поперек главной оси некоторых тубулярных нанокристаллитов оксида магния¹

Система (n -ТНК)	Внутри слоя 5-ТНК		Внутри слоя 7-ТНК		Внутри слоя 9-ТНК	
	поперек	вдоль	поперек	вдоль	поперек	вдоль
9-ТНК	—	—	—	—	1.88	2.10
7@9-ТНК ²	—	—	1.93	2.10	2.01	2.10
5@7@9-ТНК ³	1.95	2.10	2.01	2.10	2.08	2.10

¹ Экспериментальное значение длины связи Mg–O равно 2.1 Å, см. [17].

² Расстояние Mg–O между стенками в 7@9-ТНК равно 2.18 Å.

³ Расстояние Mg–O между стенками 5–7 и 7–9 в 5@7@9 ТНК равно 2.18 и 2.14 Å соответственно.

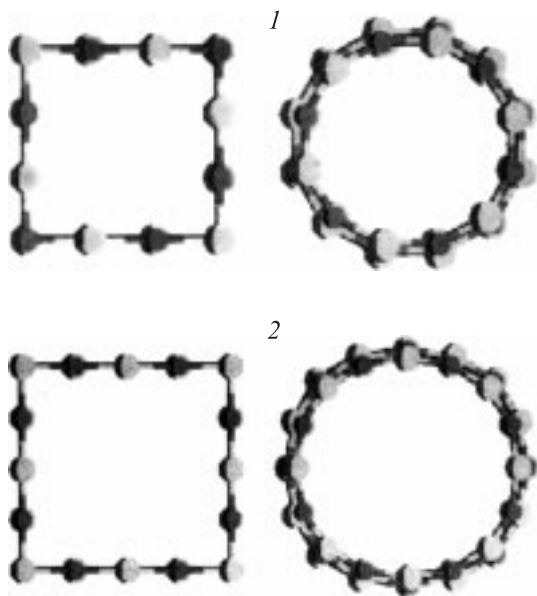


Рис. 1. Структурные модели тубулярных нанокристаллитов MgO (поперечные сечения) для 3 (1) и 4 (2) ТНК до (слева) и после (справа) оптимизации геометрии.

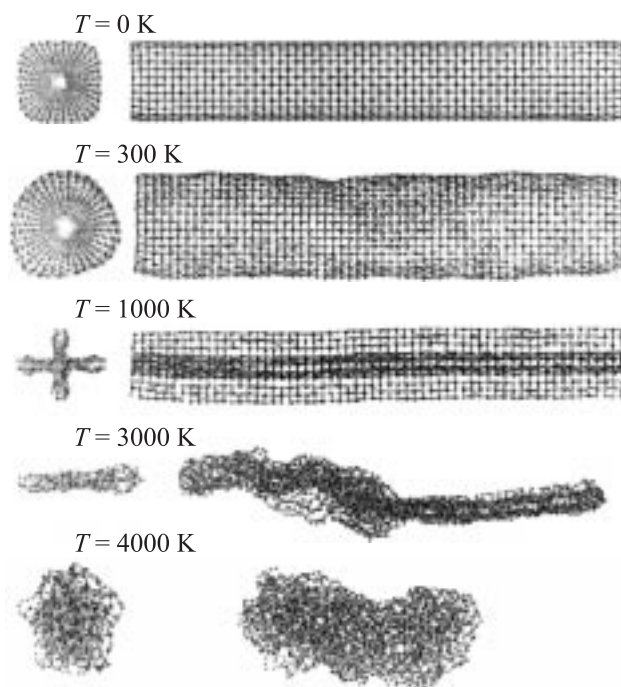


Рис. 2. Оптимизированная структура полого однослойного нанокристаллита MgO (9-ТНК при $T = 0$ К) и ее термические деформации по данным МД расчетов. Слева — перспективное изображение ТНК вдоль главной оси, справа — вид сбоку.

слоев (табл. 2). С ростом числа слоев величины длин связей Mg–O стремится к длине связей в кристаллическом оксиде магния.

На рис. 5 представлена зависимость энергии связи (E_b) для одно-, двух- и трехслойных ТНК от их

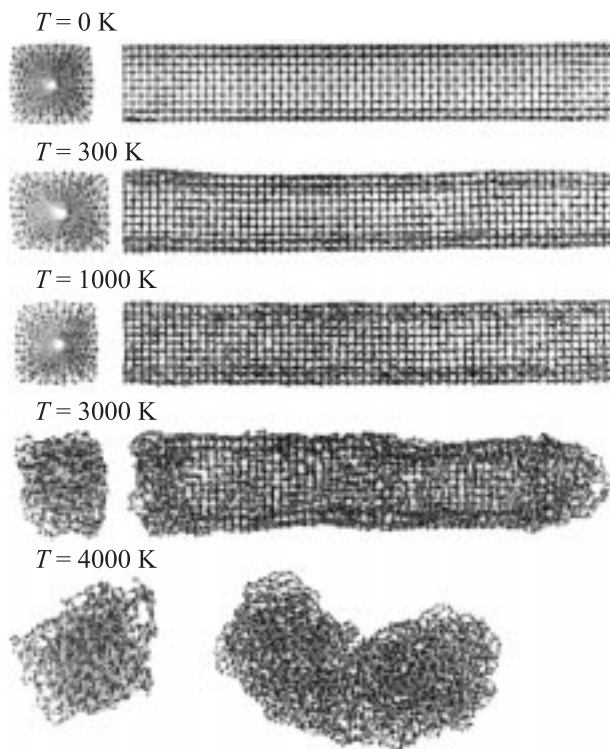


Рис. 3. Оптимизированная структура полого двухслойного нанокристаллита MgO (7@9-ТНК при $T = 0$ К) и ее термические деформации по данным МД расчетов. Слева — перспективное изображение ТНК вдоль главной оси, справа — вид сбоку.

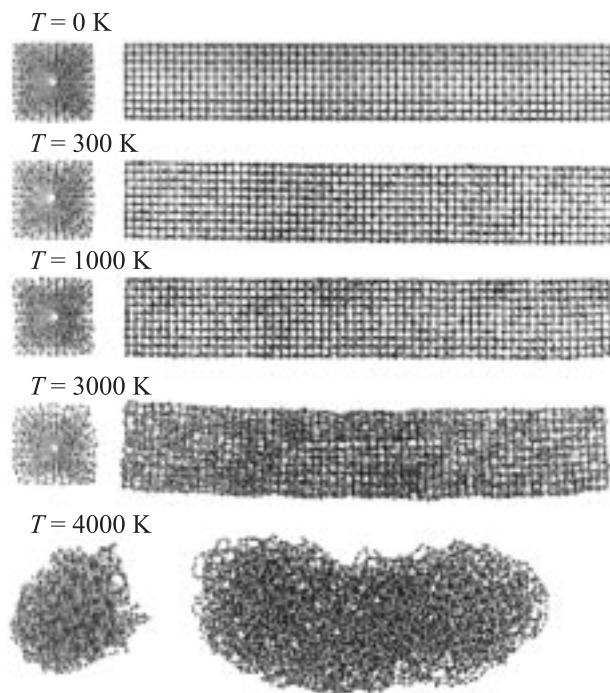


Рис. 4. Оптимизированная структура полого трехслойного нанокристаллита MgO (5@7@9-ТНК при $T = 0$ К) и ее термические деформации по данным МД расчетов. Слева — перспективное изображение ТНК вдоль главной оси, справа — вид сбоку.

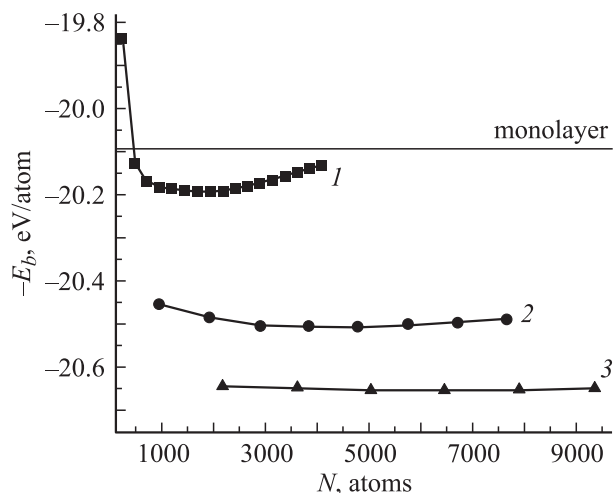


Рис. 5. Энергии связи тубулярных нанокристаллитов MgO в зависимости от числа атомов N для серий одно- (1), двух- (2) и трехслойных (3) ТНК. Горизонтальная линия — энергия связи для [001] монослоя MgO.

атомных размеров. Видно, что с ростом числа слоев устойчивость ТНК резко растет. С другой стороны, изменения E_b в зависимости от размера (периметра) ТНК выражены гораздо слабее, причем для трехслойных ТНК такие изменения оказываются минимальными. Эта ситуация резко контрастирует с известными зависимостями типа устойчивость–размер (диаметр) для „обычных“ НТ, например, на основе графита, BN, $B_xC_yN_z$ фаз, MoS_2 , других дихалькогенидов металлов (см. [1–7,27–34]), для которых характерна обратно-квадратичная зависимость устойчивости от их диаметра. Очевидно, основной причиной указанных отличий морфологических и энергетических характеристик 1D наноструктур MgO от НТ слоистых соединений является высокая степень ионности оксида магния. Как известно, для указанных слоистых фаз реализуются сильные ковалентные межатомные связи между атомами в пределах молекулярных слоев и слабые (типа Ван-дер-Ваальса) связи между соседними молекулярными монослоями. В результате устойчивость НТ этих веществ можно описать с помощью так называемой энергии свертки, как и в случае объектов на основе механически деформированного слоя [4–7,27–34]. В случае MgO взаимодействия между стенками не сводятся к ван-дер-ваальсовским, и значительную роль имеют кулоновские взаимодействия. Очевидно, данное обстоятельство играет определяющую роль в наблюдаемых изменениях формы и устойчивости полых 1D наноструктур MgO в зависимости от периметра и числа слоев.

Результаты МД моделирования термических деформаций ТНК представлены на рис. 2–4. Видно, что структура однослойных ТНК MgO сохраняет цилиндрическую форму при возрастании температуры до $T = 300$ К, а разрушение тубулярной конфигурации однослойных ТНК при более высоких температурах вплоть до точки плавления

кристаллического MgO ($T \sim 3100$ К) сопровождается „слипанием“ противоположных стенок и образованием „розеточных“ и (или) плоских структур (рис. 2).

Полная квадратно-призматическая форма двух- и трехслойных ТНК оказывается гораздо более стабильной и сохраняется вплоть до $T \sim 3000$ К с малыми искажениями (рис. 3,4). В случае двухслойных ТНК при $T \sim 3000$ К наблюдается „плавление“ концов кристаллита с образованием аморфных „крышек“.

Таким образом, проведенные расчеты позволили выявить особенности морфологии, энергетической стабильности и термического поведения полых 1D наноструктур MgO в зависимости от их атомного размера и числа стенок. Установлено, что модельные однослойные ТНК имеют цилиндрическую форму, однако их устойчивость оказывается минимальной, а термическая обработка уже при $T > 300$ К приведет к разрушению тубулярной структуры. Рост числа стенок резко повышает стабильность ТНК, причем для данных 1D наноструктур MgO характерна призматическая морфология. С ростом числа слоев свойства полых нанокристаллитов близки к таковым для кристаллической формы MgO: в частности, для рассчитанных нами трехслойных ТНК длины связей и термическая устойчивость приближаются к соответствующим значениям для кристаллического MgO. Таким образом, можно заключить, что свойства полых 1D наноструктур оксида магния будут весьма устойчивы в широком интервале их размеров. Этот факт в сочетании с высокой удельной поверхностью тубулярных нанокристаллитов MgO является весьма привлекательным при использовании этих наноматериалов в различных технологических приложениях.

Список литературы

- [1] A. Zettl. *Adv. Mater.* **8**, 5, 443 (1996).
- [2] А.Л. Ивановский. Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург (1999).
- [3] А.Л. Ивановский. *Успехи химии* **71**, 3, 203 (2002).
- [4] C.N.R. Rao, M. Nath. *Dalton Transact.* **1**, 1 (2003).
- [5] R. Tenne, C.N.R. Rao. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362**, 2099 (2004).
- [6] M. Remskar. *Adv. Mater.* **16**, 17, 1497 (2004).
- [7] Г.С. Захарова, В.В. Волков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов металлов. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург (2005).
- [8] B.C. Guo, R.P. Kerns, A.W. Castleman. *Science* **255**, 5050, 1411 (1992).
- [9] E.W. Wong, B.W. Maynor, L.D. Burns, C.M. Lieber. *Chem. Mater.* **8**, 8, 2041 (1996).
- [10] S. Qi, X. Huang, Z. Gan, X. Ding, Y. Cheng. *J. Crystal Growth* **219**, 4, 485 (2000).
- [11] C.H. Liang, G.W. Meng, W. Chen, Y.W. Wang, D.L. Zhang. *J. Crystal Growth* **220**, 3, 296 (2000).
- [12] Y. Gu, L. Chen, Z. Li, Y. Qian, Y. Zhang. *Carbon* **42**, 1, 235 (2004).
- [13] L. Shi, Y. Gu, L. Chen, Z. Yang, J. Ma, Y. Qian. *Carbon* **43**, 1, 195 (2005).

- [14] J. Zhang, L. Zhang, X. Peng, X. Wang. *Appl. Phys. A* **73**, 6, 773 (2001).
- [15] C. Tang, Y. Bando, T. Sato. *J. Phys. Chem. B* **106**, 30, 7449 (2002).
- [16] J.C. Yu, A. Xu, L. Zhang, R. Song, L. Wu. *J. Phys. Chem. B* **108**, 42, 64 (2004).
- [17] Y.B. Li, Y. Bando, D. Golberg, Z.W. Liu. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5, 999 (2003).
- [18] J. Zhan, Y. Bando, J. Hu, D. Golberg. *Inorg. Chem.* **43**, 8, 2462 (2003).
- [19] Q. Yang, J. Sha, L. Wang, Y. Wang, X. Ma, J. Wang, D. Yang. *Nanotechnology* **15**, 8, 1004 (2004).
- [20] M. Wilson. *J. Phys. Chem. B* **101**, 25, 4917 (1997).
- [21] T.M. Köhler, H.-P. Gail, E. Sedlmayer. *Astron. Astrophys.* **320**, 7, 553 (1997).
- [22] F. Bawa, I. Panas. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 15, 3042 (2001).
- [23] C. Roberts, R.L. Johnston. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 22, 5024 (2001).
- [24] G. Bilalbegović. *Phys. Rev. B* **70**, 4, 045407 (2004).
- [25] G.V. Lewis, C.R.A. Catlow. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, 9, 1149 (1985).
- [26] D.J. Cooke, S.C. Parker, D.J. Osguthorpe. *Phys. Rev. B* **67**, 13, 134306 (2003).
- [27] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 20, 4502 (1998).
- [28] M. Côté, M.L. Cohen, D.J. Chadi. *Phys. Rev. B* **58**, 8, R4277 (1998).
- [29] G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, G. Jungnickel, T. Fraueheim. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1, 146 (2000).
- [30] Th. Köhler, Th. Frauenheim, Z. Hajnal, G. Seifert. *Phys. Rev. B* **69**, 19, 193403 (2004).
- [31] V.V. Ivanovskaya, A.N. Enyashin, A.A. Sofronov, Yu.N. Makurin, N.I. Medvedeva, A.L. Ivanovskii. *Solid State Commun.* **126**, 9, 489 (2003).
- [32] V.V. Ivanovskaya, A.N. Enyashin, A.L. Ivanovskii. *Mendelevov Commun.* **13**, 1, 5 (2003).
- [33] V.V. Ivanovskaya, A.N. Enyashin, Yu.N. Makurin, N.I. Medvedeva, A.L. Ivanovskii. *Internet Electron. J. Mol. Des.* **2**, 6, 499 (2003).
- [34] V.V. Ivanovskaya, G. Seifert. *Solid. State Commun.* **130**, 3–4, 175 (2004).