

01;02;06

Термодинамика образования углеродных нанотрубок разной структуры из пересыщенных капель расплава

© Н.И. Алексеев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: g.dyuzhev@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступило в Редакцию в Редакцию 22 сентября 2003 г. В окончательной редакции 5 января 2004 г.)

Построена термодинамическая модель образования углеродной нанотрубкой из пересыщенной капли расплава углерода в металлическом катализаторе. При построении модели используются также метод молекулярной механики и частично полуэмпирические методы квантовой химии. Расчет позволяет построить фазовую диаграмму, показывающую тип нанотрубки в зависимости от пересыщения расплава углеродом и радиуса капли.

Интенсивное исследование применений и методов получения углеродных нанотрубок НТ [1] в значительной мере опережает понимание и теоретическое моделирование механизмов, определяющих появление того или иного вида НТ. Достаточно разработанная теоретическая модель имеется лишь для образования многостенных НТ (МНТ) и она предложена в давней работе [2]. Рассмотрение [2] основано на механизме пар–жидкость–капля (ПЖК) [3]. Согласно этому механизму, НТ растут в результате выделения углерода из капли металлического расплава, пересыщенной углеродом. Металл относится, как правило, к числу известных из химии катализаторов, например Fe, Fe/Ni, Y/Ni, хотя есть и информация о НТ, выращенных с галлиевым катализатором [4]. Процесс зарождения МНТ без участия катализатора теоретически не рассматривался.

Что касается одностенных НТ (ОНТ), то при опубликовании [2] понятия НТ еще не существовало и они не могли быть объектом исследования. К ОНТ модель [2] непосредственно не применима. Между тем для таких нанотрубок механизм ПЖК вообще является единственным механизмом, согласующимся с экспериментом. Альтернативные механизмы, такие, как Scooter-механизм [5], рост из углеродных колец [6], по видимому, не наблюдалось, хотя, скорее всего, могут быть реализованы.

Таким образом, несмотря на обилие экспериментальных результатов, в настоящее время имеется лишь общее представление о том, в каких условиях появляются те или иные нанотрубки. Известно, что в некоторых случаях один только переход к другому катализатору может привести к тому, что вместо ОНТ начинают рождаться МНТ. Кроме того, в том или ином количестве всегда возникают капли катализатора, капсулированные в фуллереноподобные оболочки.

Качественное описание образования НТ разных типов с единой точки зрения предложено в [8]. В частности, для образования одностенной НТ авторы [7] дают чисто кинетическую иллюстрацию: отрыв искривленного монослоя (пентагональной шапочки) происходит, если

атом углерода имеет в поверхностном слое достаточную кинетическую энергию для преодоления адгезии и поверхностного натяжения графитового листа. Предложенная схема весьма привлекательна, но не позволяет количественно определить тип возникающей наноструктуры.

Между тем сочетание термодинамики с расчетами по методу молекулярной механики ММ, предложенное в данной работе, позволяет описать области образования ОНТ, МНТ и капсулирования капель катализатора количественно.

Модель графитового островка на поверхности капли, пересыщенной углеродом

Предлагаемая модель ограничивается рассмотрением роста НТ из отдельно взятой капли. Механизм, при котором НТ вырастает на перемычке между малой каплей с большим пересыщением и большой каплей с меньшим пересыщением [8], не рассматривается.

Модель зародыша была выбрана так, чтобы из него могли формироваться разные типы НТ. Зародыш представляет собой фрагмент графитового монослоя — островок на границе металлического расплава (рис. 1, *a*). Расплав граничит с полупространством, заполненным инертным буферным газом. Газ играет роль термостата, обеспечивающего одинаковую температуру во всем пространстве. Центральная часть островка связана с атомами расплава силами Ван-дер-Ваальса. Атомы углерода на краю островка (называемые далее радикалами), связанные лишь с двумя соседними атомами островка, соединены химическими связями (жирный пунктир на рис. 1, *b*) с атомами металла из расплава (кружочки на рис. 1, *a*). Название „радикал“ отражает тот факт, что связи с атомами расплава имеют временный характер, как и в самом расплаве. При этом считается, что большую часть времени радикал связан с двумя атомами металла из расплава, т.е. его связи максимально насы-

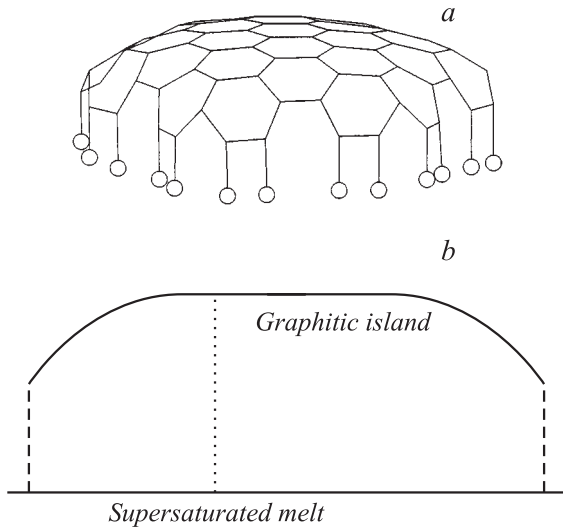


Рис. 1. Графитовый островок на поверхности расплава (*a*) и его вид схематической сбоку (*b*). *a* — атомы расплава (кружки). *b* — химические связи атомов островка с атомами расплава (пунктир), ван-дер-ваальсовы связи (штриховая линия).

шены (на рис. 1, *a* из соображений наглядности каждый радикал показан связанным лишь с одним атомом расплава).

Как только вместо одного из этих атомов металла появляется атом углерода, он может быть извлечен из расплава (атом 3 при переходе от *a* к *b* на рис. 2) и радикал (атом 1) связывается с тремя атомами углерода, как в графитовой ячейке. Если два соседних радикала (атомы 1 и 2) извлекают по одному атому углерода из расплава (атомы 3, 4), возникает пентагон (рис. 2, *e*). Если извлекается еще один атом углерода (атом 5), рождается гексагон (переход от *c* к *d*). В результате на краю островка появляется выступ в виде пентагона или гексагона.

Суммарная энергия связи атома углерода с двумя атомами металла составляет для атомов группы железа 5–7 eV (рис. 3, *a*), т.е. примерно равна энергии связи атомов углерода в графите ϵ_0 . Поэтому после извлечения атома углерода выигрыш или проигрыш его энергии связи $\Delta E_{Me-C} \ll \epsilon_0$ определен не вполне достоверно и при проведении расчета должен варьироваться. Величина ΔE_{Me-C} определена как

$$\Delta E_{Me-C} \approx 2E_{Me-C} - E_{CC}, \quad (1)$$

где E_{CC} и E_{Me-C} — энергии связи атомов углерод–углерод в решетке графита и углерод–металл в молекуле $Me-C$.

После формирования выступа поведение островка определяется тем, является ли выступ пентагоном или гексагоном. Если выступ является пентагоном, возможны два варианта.

а) Островок „поглощает“ пентагон и он оказывается внутри островка. Внутри плоскости гексагонов даже

один пентагон является дефектом и приводит к появлению значительных напряжений. Когда количество пентагонов N_5 станет достаточным для образования пентагональной шапочки ($N_5 = 6$), накопившееся напряжение „отрывает“ центральную часть графитового островка от границы расплава и островок превращается в пентагональную „шапочку“.

б) Возникновение пентагона останавливает рост островка в данном направлении. В других направлениях островок растет до тех пор, пока $N_5 < 6$, в случае плоской границы расплава (или меньшей величины в случае капли конечного радиуса).

Для выбора между этими двумя вариантами был рассчитан проигрыш δE ($\delta E > 0$) в энергии плоского островка с несколькими пентагонами по сравнению с той же конфигурацией фрагмента поверхности фуллерепа. Территория островка задавалась следующим образом. Считалось, что в отсутствие пентагонов гексагоны кольца сгруппированы вокруг центрального гексагона (который является кольцом с номером $n = 0$, островок с $n = 1$ отвечает числу гексагонов $N_6 = 7$). Затем рассматривался островок с одним или несколькими пентагонами в наружном или одном из внутренних колец (рис. 4, *a*).

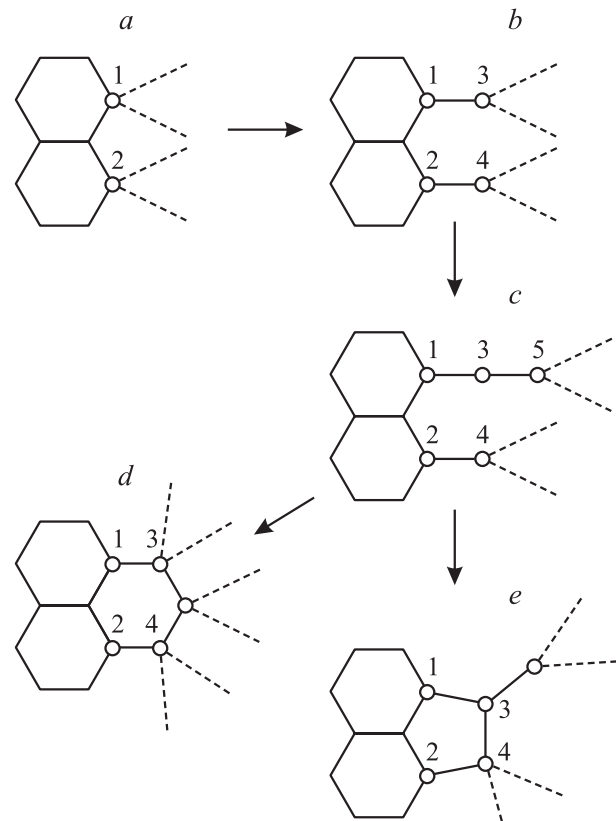


Рис. 2. Последовательность „элементарных“ реакций расширения графитового островка. Штриховые линии — связи атомов островка с атомами расплава. Уже сформированная часть островка находится слева от пентагонов и гексагонов и не показана.

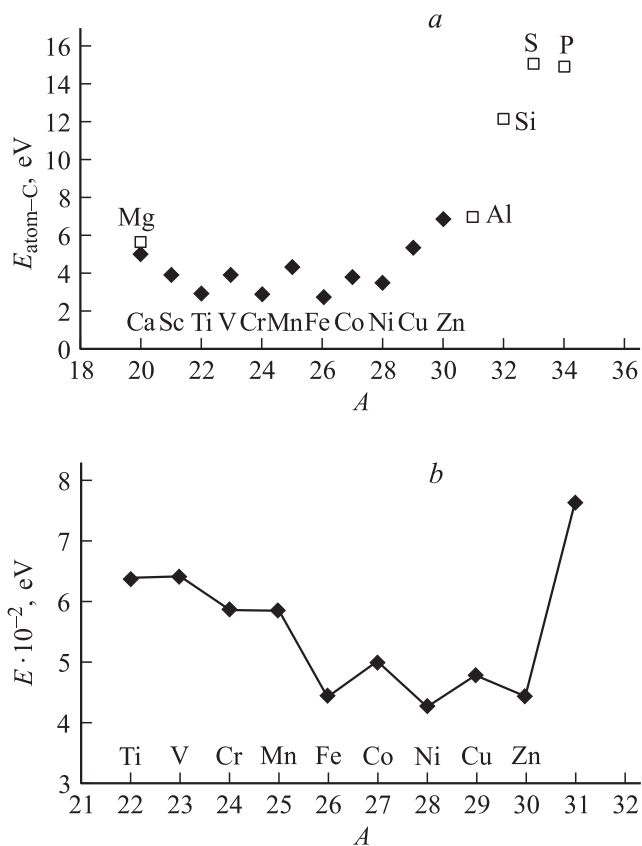


Рис. 3. Зависимость энергии связи атома углерода с атомами первого полного периода периодической таблицы от порядкового номера атома, построенная как энергия связи молекулы атом—С методом ZINDO (Δ) и PM3 (\square) (a) и аналогичная зависимость ван-дер-ваальсовой энергии взаимодействия атома с бесконечной графитовой плоскостью (b)

Расчет по методу ММ в пакете HyperChem 6.3 показал, что δE слабо зависит от числа колец, но резко растет с ростом N_5 (рис. 4, b). При $N_5 = 1$ (один пентагон на краю островка) $\delta E \approx 2.5$ eV. Однако при поглощении пентагона островком его „цена“ возрастает почти до 10 eV. Это означает, что появление устойчивого пентагонального дефекта заставляет графитовый островок „отражаться“ от него и развиваться в другом направлении. Возможности „поглощения“ пентагона островком не реализуются.

Таким образом, НТ, возникающая на плоской границе расплава, должна иметь платообразную шапочку, в которой все пентагоны сосредоточены на краю шапочки. „Внутренних“ пентагонов нет. На искривленной поверхности капли количество „внутренних“ пентагонов регулируется радиусом капли R_g .

Если сформированный выступ является гексагоном, подгиб сильно изрезанного края островка к границе расплава сопровождается формированием сильно напряженной структуры и значительным проигрышем в энергии. Поэтому при дальнейшем росте островка вы-

ступ должен сглаживаться, а край островка приобретать форму, наиболее близкую к окружности.

Таким образом, расширение островка происходит через образование выступов и их последующее сглаживание. Кривая изменения энергии связи при этом имеет осциллирующий вид, и рассматривать ее крайне неудобно. Поэтому барьер B , связанный с формированием очередного выступа, был оценен отдельно (использование ММ дает $B \sim 5$ eV), а состояние островка фиксировалось лишь в локальных минимумах энергии, отвечающих круглым островкам. Как и описанной выше оценке, считалось, что каждый такой островок представляет собой систему колец гексагонов вокруг некоторого центрального элемента — атома, связи или гексагона.

До момента отрыва атомов островка от границы расплава (и образования при этом нанотрубки) центр островка может перемещаться. При достижении некоторых условий такой отрыв оказывается термодинамически выгодным, и рост островка прекращается.

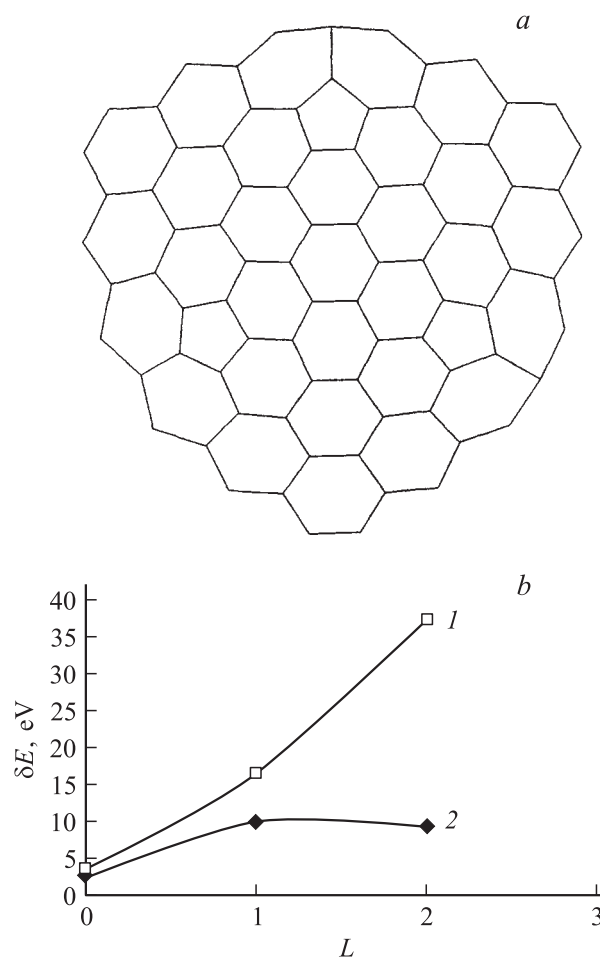


Рис. 4. Плоский графитовый островок с числом колец гексагонов $n = 3$ и тремя пентагонами во втором кольце (a) и зависимость проигрыша в энергии связи δE от положения пентагональных дефектов относительно края поверхности островка (b) ($L = 0$ отвечает пентагону на краю островка, $L = 1$ — в первом внутреннем кольце). Число колец гексагонов $n = 3$. Число пентагонов $N_5 = 1$ (1) и $N_5 = 2$ (2).

Непосредственно перед отрывом на краю островка формируется недостающее чило пентагонов $6 - N_5$, обеспечивающее переход к трубчатой части нанотрубки. Выделение затем еще одного кольца гексагонов означает образование одностенной НТ.

Так как энергетика островка и одностенной НТ очень схожи, образование такой НТ требует достаточно тонкого анализа. Можно сказать, что образование одностенной НТ должно происходить при небольшом числе колец n , так как выигрыш в энергии Гиббса за счет выделения дополнительных атомов в трубчатой части НТ пропорционален n , а энергия разрыва ван-дер-ваальсовых связей — n^2 .

Иначе обстоит дело с образованием двухстенной НТ. При большом размере островка от поверхности отрывается почти двойное число атомов в двух пентагональных шапочках, а ван-дер-ваальсовые связи необходимо разрывать только один раз — для внутренней стенки, формирующейся внутри островка. Поэтому процесс в целом становится термодинамически выгодным.

Термодинамика выделения атомов углерода из расплава

а) Изменение энергии связи в случае плоской границы расплава. Рассмотрение было начато со случая плоской границы пересыщенного каталитического расплава. Исследовалось изменение свободной энергии Гиббса ΔG_g при переходе данного числа атомов g из расплава в островок либо то, что может из него возникнуть, а именно: 1) сам островок с числом колец n и $N_5 = 0$ в процессе его расширения (обозначается далее как PR — proliferation); 2) одностенная НТ, включающая $n - 1$ кольцо гексагонов, пентагоны в n -м кольце, обеспечивающие отрыв атомов островка, и $(n + 1)$ -е кольцо гексагонов в трубчатой части НТ (ОНТ или SWNT — single-wall nanotube); 3) двухстенная НТ с загибом внешней стенки в кольце n , внутренняя стенка имеет трубчатую часть с одним кольцом гексагонов; число колец внешней стенки легко рассчитать, в дальнейшем двухстенная НТ формально считается многостенной (МНТ или MWNT — multi-wall nanotube).

Свободная энергия Гиббса атомов расплава выражается через энергию атомов такого расплава, который находится в равновесии с графитом. Отсюда

$$\Delta G_g = \Delta E_g - T\Delta S_g - gTw, \quad (2)$$

где ΔE_g — проигрыш энергии связи графитового островка по сравнению с суммарной энергией того же числа атомов в бесконечном графите, определенный как положительная величина; ΔS_g — проигрыш в энтропии; $w = \ln \xi$; $\xi = X/X_{Sat}(T)$ — пересыщение расплава углеродом, т.е. отношение мольной доли углерода к максимальному стационарному значению этой величины при температуре T .

Численное моделирование островка на границе расплава, в особенности искривленной поверхности капли, очень громоздко и, скорее, маскирует физическую суть дела. Поэтому суммарный проигрыш в энергии ΔE_g приближенно разделялся на несколько независимых слагаемых, которые вводятся „руками“, а прямая оптимизация системы островок–атомы расплава методами ММ проводилась лишь для подбора параметров модели.

1. В случае ОНТ ΔE_g можно приближенно представить в виде суммы

$$\Delta E_g = \Delta E_g^{(1)} + \Delta E_g^{(2)} + \Delta E_g^{(3)} + \Delta E_g^{(4)}. \quad (3)$$

Слагаемое

$$\Delta E_g^{(1)} \approx \delta_n/2 \quad (4)$$

учитывает проигрыш в энергии связи за счет искажения валентных углов углеродных связей в островке. Так как связи радикалов с атомами расплава образуют с границей расплава угол, близкий к прямому, островок можно отождествить с верхней половиной фуллерена, у которого все пентагоны сосредоточены в двух смежных кольцах вдоль экватора, а остальная поверхность почти плоская. Зависимость проигрыша энергии связи в таком фуллерене δ_n от числа колец n в каждой из его половинок хорошо описывается при $n \geq 1$ функцией

$$\delta_n = 2\lambda \cdot n + \alpha \quad (5)$$

и имеет ясный физический смысл. При большом числе атомов проигрыш в энергии складывается из составляющей α , связанной с пентагональными искажениями, и слагаемого типа краевого натяжения, пропорционального длине края островка. Параметры λ , α , найденные в результате оптимизации конфигурации атомов по методу ММ, составляют примерно $2\lambda = 5.0 \text{ eV}$, $\alpha = 10.3 \text{ eV}$. Слагаемое

$$\Delta E_g^{(2)} \approx \rho_n \cdot \Delta E_{Me-C} \quad (6)$$

учитывает, что радикалы на краю островка соединены не с атомами углерода, а двумя атомами металла, ρ_n — число радикалов. Топологические факторы g , ρ_n определяются соотношениями

$$g = 6 \cdot (n^2 + \beta_{sw}n + \gamma_{sw}),$$

$$\rho_n = 6 \cdot (n + \varphi_{sw}). \quad (7)$$

Параметры β_{sw} , γ_{sw} , φ_{sw} зависят от выбора центра островка. Если таким центром является гексагон и он отвечает числу колец гексагонов $n = 0$, то $\beta_{sw} = 4$, $\gamma_{sw} = 0$, $\varphi_{sw} = 0$.

Слагаемое $\Delta E_g^{(3)}$ учитывает искажения валентных углов углеродных связей в трубчатой части НТ по сравнению с графитом. Расчет в рамках метода ММ показывает, что $\Delta E_g^{(3)}$ слабо зависит от диаметра НТ и составляет на одно кольцо гексагонов примерно

$$\Delta E_g^{(3)} = \alpha_{VT} \approx 0.9 \text{ eV}. \quad (8)$$

Слагаемое $\Delta E_g^{(4)}$ связано с обрывом ван-дер-ваальсовых связей атомов островка с атомами металла в расплаве может быть выражено через ван-дер-ваальсовое взаимодействие $A > 0$ одного атома металла данного сорта с бесконечной графитовой плоскостью (рис. 3)

$$\Delta E_g^{(4)} = A \cdot g_{n-1}, \quad (9)$$

где g_{n-1} — число атомов углерода во внутренней части островка.

Окончательно

$$\Delta G_g^{(SWNT)} = \frac{\alpha}{2} + \lambda n + 6n\Delta E_{Me-C} + \alpha_{NT} + 6An^2 - 6n \cdot (n+4)w - T\Delta S_g. \quad (10)$$

2. В случае PR $\Delta E^{(1)}$ аналогично (2), но с заменой $\alpha/2$ на другую постоянную величину $\alpha_1 \approx 4.2 \text{ eV}$ (расчет α_1 также оказался возможным с помощью определенной модификации ресурсов пакета HyperChem 6.3). Слагаемое $\Delta E^{(2)}$ аналогично (5), но величины β_{SW} , γ_{SW} , φ_{SW} в (7) меняются на $\beta_{PR} = 2$, $\gamma_{PR} = 1$, $\varphi_{PR} = 1$.

Окончательно

$$\Delta G_g^{(PR)} = \alpha_1 + \lambda n + 6 \cdot (n+1)\Delta E_{Me-C} - 6 \cdot (n+1)^2 w - T\Delta S_g. \quad (11)$$

3. В случае двухстенной НТ $\Delta G_g^{(MWNT)}$ рассчитывается аналогично (10) и (11) и определяется соотношением

$$\Delta G_g^{(MWNT)} = \alpha_1 + \lambda \cdot (n+n_2) + 6 \cdot (n+n_2)\Delta E_{Me-C} + 2\alpha_{NT} - 6An_2^2 - (6n_2 \cdot (n_2+4) + 6n \cdot (n+4) + 2\rho_n \varepsilon) \cdot w - T\Delta S_g, \quad (12)$$

где $\varepsilon = h/a\Psi$ — дополнительное число колец пентагональной шапочки и трубчатой части внешней стенки НТ по сравнению с внутренней; $a\Psi$ — ширина одного кольца гексагонов; $a \approx 1.5\text{ \AA}$ — длина связи C—C; $1.5 \leq \Psi \leq 1.8$ — варьируемый параметр; $n_2 = n - \varepsilon$ — число колец во внутренней стенке; $\rho_n = 6n$ — число радикалов в кольце загиба внешней стенки.

б) Оценка проигрыша в энтропии. Энтропия графитового островка как ансамбля гармонических осцилляторов определяется суммированием по всем осцилляторам i

$$S_g = - \sum_i \ln(1 - \exp(-hv_i/T)). \quad (13)$$

При высокой температуре $S_g \approx - \sum_i \ln(hv_i/T)$. Оценки показывают, что при средней частоте осцилляторов $\langle \nu \rangle = 5 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$ и $T = 0.2 \text{ eV}$ отношение $h\langle \nu \rangle/T \sim 0.1$. При энергии связи атомов в графите $\varepsilon_0 = 6 \text{ eV}$ энергетический член в G_g составляет примерно $9g$ в расчете на один атом, а энтропийный $\sim 1g$.

Таким образом, энтропийный член меньше почти на порядок и при грубых оценках его можно отбрасывать.

В приближении средней частоты осцилляторов проигрыш в энтропии ΔS_g составляет

$$\Delta S_g \approx -(3g - 6) \ln \langle \nu \rangle / \nu_0, \quad (14)$$

где ν_0 — средняя частота колебаний в графите.

Расчет колебательного спектра островка требует огромного машинного времени, поэтому средняя частота была оценена следующим образом. Все атомы были разделены на внутренние, атомы на сгибе островка, и радикалы. В островке типа PA из n колец с общим числом атомов $g = 6 \cdot (n+1)^2$ первые составляют $6 \cdot n^2$, вторые — $6 \cdot (2n+1) \approx 18n$, третьи — $6 \cdot (n+1)$. Число степеней свободы, приходящееся на один атом, составляет $3 \cdot (1 - 2/g)$.

Тогда отношение $\langle \nu \rangle / \nu_0$ в (14) можно оценить из соотношения

$$\left(\frac{\langle \nu \rangle}{\nu_0} \right)^{3g-6} = \left[\left(\frac{\nu'_0}{\nu_0} \right)^{18n^2} \left(\frac{\nu_{\text{Bend}}}{\nu_0} \right)^{36n} \left(\frac{\nu_{Me-C}}{\nu_0} \right)^{1-2/g} \right], \quad (15)$$

где ν'_0 , ν_{Bend} — средние частоты колебаний атомов в плоской части островка, области загиба; ν_{Me-C} — частота колебаний связи радикал — металлический атом расплава.

Из трех сомножителей в (15) более существенными оказались второе и третье. Частота ν_{Bend} , оцененная по методу AM1, оказалась на 25–30% выше, чем частота ν_0 : $\nu_{\text{Bend}}/\nu_0 = 1.3$. Частота ν_{Me-C} оценивалась по частоте колебаний молекулы FeC методом ZINDO: $\nu_{Me-C}/\nu_0 = 1/1.4$.

в) Изменение энергии связи на поверхности капли расплава. В случае капли конечного радиуса внутренняя часть островка включает пентагоны, которые могут быть распределены по-разному. В данной работе считалось, что эти пентагоны расположены равномерно, а соответствующие островки можно рассматривать как один объект. При описании такого островка есть две возможности.

1. Рассматривать внутреннюю часть островка как фрагмент сферического фуллерена с присущими фуллерену элементами — пентагонами, гексагонами и т.д., количество которых пропорционально относительной площади сферического сегмента из n минус одно кольцо. Число пентагонов в кольце подгиба с номером n составляет: шесть в случае PR и дополнительно до шести случаев ОНТ, МНТ. При таком подходе компоненты проигрыша в энергии, связанные с кольцом подгиба и внутренней частью островка, четко разделены.

2. Не разделять островок на кольцо подгиба и внутреннюю часть, а определять ΔG_g интерполированием между двумя крайними малым островком ($n \rightarrow 0$) и настолько большим, что он охватывает половину поверхности капли радиусом R_g и подогнут к ее экватору (рис. 5). Именно этот подход и использовался в силу его

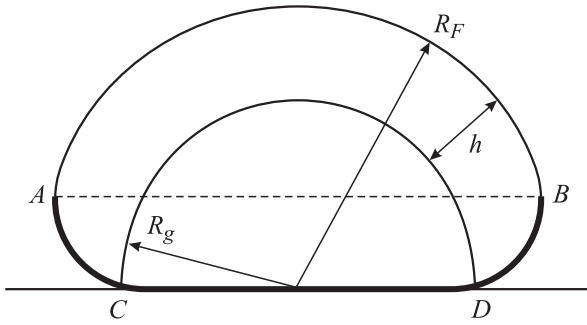


Рис. 5. Графитовый островок, опирающийся на экватор капли (d) расплава. Штриховая AB — положение поверхности расплава, на которую опирается воображаемый плоский островок $ABCD$.

большой простоты. Для малого островка справедливы все полученные ранее формулы. Островок, опирающийся на экватор (с числом колец $n = n_0$), выделен: внутренние $n_0 - 1$ кольцо островка уже включают почти шесть пентагонов, в области подгиба к капле пентагонов почти нет. Поэтому случаи ОНТ (SWNT) и PR при $n = n_0$ отличаются лишь наличием одного кольца гексагонов в трубчатой части НТ в случае ОНТ.

Для ОНТ проигрыш энергии в кольце подгиба такой же, как в мысленно построенном островке $ABCD$ радиуса $R_F = R_g + h$ (где $h \approx 3.34A$ — расстояние от островка до границы расплава, принимаемое равным расстоянию между базальными плоскостями графита), опирающемся на плоскость AB (рис. 5). Такой островок отвечает плоской границе расплава, и его энергетику можно считать известной.

Проигрыш энергии связи в трубчатой части НТ считался равным α_{NT} в расчете на одно кольцо гексагонов, как и в НТ, опирающуюся на плоскую границу расплава.

С учетом сказанного величины $\Delta E^{(1)}$, $\Delta E^{(2)}$ при $n = n_0$ составляют для ОНТ, РА

$$\Delta E^{(1)} = \lambda \cdot n_U + \alpha' / 2 + \alpha_1, \quad (16)$$

$$\Delta E^{(2)} = \rho_0 \Delta E_{Me-C}, \quad (17)$$

где $n_U = R_F / a\Psi$ — число колец в островке $ABCD$ (рис. 5); $\alpha' = 9.6 \text{ eV}$ — проигрыш по отношению к графиту в энергии связи круглого фуллерена радиусом R_F , который почти не зависит от размера фуллерена;

$$\rho_0 = 2\pi R_F / a\Psi \quad (18)$$

— число радикалов, образующееся при мысленном разрезании фуллерена радиусом R_F по экватору и примерно равное числу гексагонов вдоль разреза.

Число атомов в случае PR при $n = n_0$ составляет примерно

$$g_0 = N_F^{(\text{Round})} / 2 + \rho_0, \quad (19)$$

где $N_F^{(\text{Round})}$ — число атомов в круглом фуллерене радиусом R_F .

Величины $\Delta E^{(3)}$, $\Delta E^{(4)}$ для ОНТ аналогичны случаю плоской границы расплава, величина g_{n-1} полагалась равной $g_{n-1} = g_0 - 2\rho_0$.

Для МНТ компоненты проигрыша в энергии при $n \rightarrow n_0$ были построены аналогично. Внешняя стенка идентична ОНТ, но учтено добавочное число колец трубчатой части, выделившееся при образовании одного трубчатого кольца внутренней стенки. Формулы для внутренней стенки с числом колец $n_0 - \varepsilon$ были получены интерполированием между формулами для ОНТ при $n \rightarrow 0$ и $n = n_0$

$$f = f(n \rightarrow 0) \cdot (1 - \vartheta(n/n_0)) + \vartheta(n/n_0) \cdot (f(n_0) - f(n \rightarrow 0)).$$

Вид функции $\vartheta(n/n_0)$ варьировался.

Для островков и нанотрубок промежуточного размера $0 \leq n \leq n_0$ компоненты проигрыша в энергии связи и топологические факторы также определялись интерполированием между формулами плоского островка $n \rightarrow 0$ сферической капли при $n = n_0$.

Результаты и обсуждение

а) Случай плоской границы расплава. На рис. 6 приведены зависимости изменения свободной энергии Гиббса от числа колец n при выделении графитовых островков PR и образовании из них нанотрубок. Варьируемый параметр ΔE_{Me-C} был выбран равным $\Delta E_{Me-C} = -0.2$.

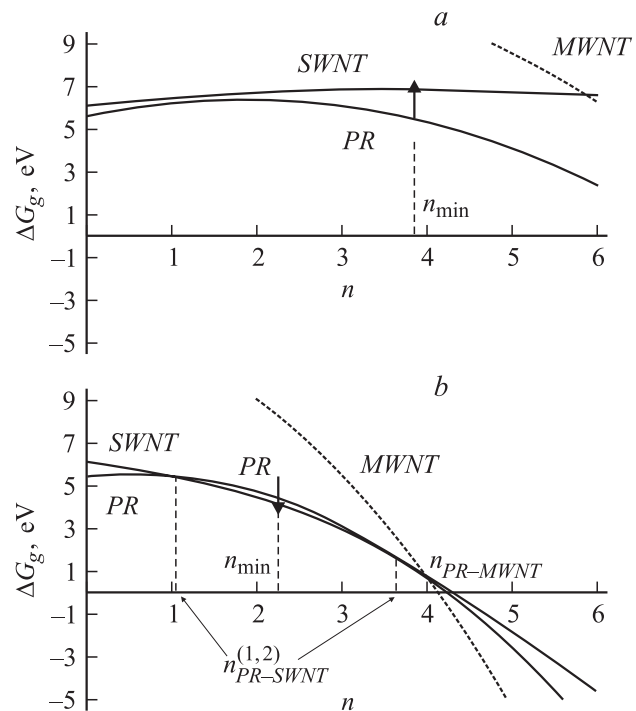


Рис. 6. Зависимости изменения энергии Гиббса ΔG_g от числа колец n в случае PR, SWNT и MWNT. Пересыщение $\xi = 1.3$ (a), 1.6 (b).

Из трех приведенных на рис. 6, *a, b* кривых лишь кривая PR может описывать развитие островка. Реальная же траектория островка до момента отрыва начинается на кривой PR и постепенно смещается вниз по мере того, как на краю островка формируются пентагоны. Однако сказать, сколько пентагонов при данном n уже сформировано, невозможно, и вид реальной траектории не определен однозначно. Поэтому считалось, что до момента отрыва атомов островка от границы расплава этот островок развивается вдоль траектории PR. По кривым SWNT, MWNT островок двигаться не может. Они нужны лишь для определения типа возникающего объекта.

Очевидно, что при большом n кривая MWNT идет ниже, чем PR. Это связано с тем, что при $n \rightarrow \infty$ множитель при старшей степени n^2 примерно вдвое больше у двухстенной НТ, чем у одностенной. Поэтому точка n_{PR-MW} пересечения кривых PR и MWNT существует всегда. Это значит, что при неограниченном времени эксперимента всегда возникает многостенная НТ, если только при меньшем n не возникла одностенная НТ.

Одностенная трубка возникает, если в некотором диапазоне n кривая SWNT идет ниже, чем PR, т.е. существует точка пересечения n_{PR-SW} . Кроме того, возможность перескока с кривой PR на SWNT определяется двумя дополнительными факторами.

1) При расширении островка (PR) на одно кольцо необходимо преодолеть барьер B появления гексагонального выступа (рис. 2). Это делает возможным перескок с PR на SWNT даже в том случае, когда кривая SWNT идет выше, но барьер перескока на нее меньше B (рис. 6, *a*, стрелка вверх). Расчет, однако, показывает, что такая ситуация реализуется лишь в узком диапазоне пересыщения ξ и требует тонкого дополнительного рассмотрения, выходящего за пределы точности подхода.

2) Развитие одностенной НТ, возникшей после отрыва островка от границы расплава, должно быть термодинамически выгодно. Следовательно, выигрыш от извлечения дополнительного числа атомов в каждом кольце трубчатой части НТ должен перекрывать проигрыш в энергии связи, связанный с их попаданием в трубчатую часть НТ, а не графитовую плоскость. Таким образом, должно выполняться условие $\rho_n T \ln \xi - \alpha_{NT} > 0$. Оно устанавливает минимальный радиус нанотрубки (с учетом (8)) при каждом ξ

$$n_{\min} = \alpha_{NT} / 6T \ln \xi. \quad (20)$$

Анализ семейства кривых $\Delta G_g^{(PR)}$, $\Delta G_g^{(SWNT)}$, $\Delta G_g^{(MWNT)}$ показывает, что при малом ξ кривая PR идет ниже, чем кривая SWNT (рис. 6, *a*). Это означает, что кривая SWNT недопустима. При расширении островка до размера, отвечающего точке n_{PR-MW} пересечения кривых PR и МНТ, возникает многостенная трубка.

При увеличении пересыщения до некоторого ξ_{crit} кривая SWNT касается более пологой PR (рис. 6, *b*), так

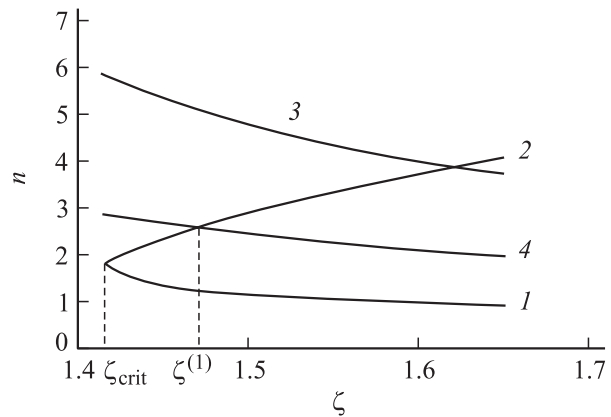


Рис. 7. Зависимости точек пересечения кривых $n_{PR-SW}^{(1)}$, $n_{PR-SW}^{(2)}$ (1 и 2), n_{PR-MW} (3) и минимального размера нанотрубок n_{\min} (4) от пересыщения ξ . Значения параметров $\alpha_1 - \alpha/2 = 1.8$ eV, $\Delta E_{Me-C} = -0.2$ eV.

что при $\xi > \xi_{\text{crit}}$ есть две точки пересечения $n_{PR-SW}^{(1)}$ и $n_{PR-SW}^{(2)} > n_{PR-SW}^{(1)}$. В диапазоне $n_{PR-SW}^{(1)} \leq n \leq n_{PR-SW}^{(2)}$ возможны перескок с PR на SWNT и образование одностенной трубки, если только при этом выполнено условие $n > n_{\min}$ (рис. 6, *b*, жирная стрелка ↓). Зависимости характерных точек пересечения от ξ даны на рис. 7. Видно, что при выбранных параметрах расчета переход через критическое пересыщение не является достаточным условием образования одностенной НТ: если $\xi > \xi_{\text{crit}}$, но меньше $\xi^{(1)}$, то $n_{\min} \geq n_{PR-SW}^{(2)}$ и перескок PR → SWNT все еще невозможен. При $\xi > \xi^{(1)}$ $n_{PR-SW}^{(1)} < n_{\min} < n_{PR-SW}^{(2)}$ и формируется одностенная НТ с размером n_{\min} .

Так как параметр ΔE_{Me-C} варьируемый, необходимо было проверить зависимость результатов к его выбору. Особенно это касается точек пересечения кривых PR, SWNT.

Если пренебречь для простоты изменением энтропии в (10), (11), в выражении для РА есть лишь один член, пропорциональный старшей степени, т.е. n^2 : $\Delta G_g^{(PR)}(n \rightarrow \infty) \sim -6wn^2$. В случае ОНТ добавляется также член, связанный с разрывом ван-дер-ваальсовых связей $\Delta G_g^{(SWNT)}(n \rightarrow \infty) \sim 6 \cdot (A - w) \cdot n^2$.

Условие пересечения кривых ОНТ и РА имеет вид

$$6An^2 - 12nw - (\alpha_1 - \alpha/2 + 6\Delta E_{Me-C} - \alpha_{NT}) = 0. \quad (21)$$

Решение квадратного уравнения (21) единственно, если

$$6w^2 - 6Aw + A \cdot (\alpha_1 - \alpha/2 + 6\Delta E_{Me-C} - \alpha_{NT}) = 0. \quad (22)$$

Решение (22) имеет вид

$$w = \frac{3A \pm \sqrt{9A^2 - 6A \cdot (\alpha_1 - \alpha/2 + 6\Delta E_{Me-C} - \alpha_{NT})}}{6} \quad (23)$$

при условии, что его дискриминант неотрицателен. При

$$3A > 2 \cdot (\alpha_1 - \alpha/2 + 6\Delta E_{Me-C} - \alpha_{NT}) \quad (24)$$

искомого w не существует: независимо от пересыщения есть либо только одностенная, либо только многостенная НТ.

Так как адгезия A на два порядка меньше, чем каждая из трех величин в правой части (24), неравенство (24) фактически означает, что

$$\alpha_1 - \alpha/2 + 6\Delta E_{Me-C} - \alpha_{NT} < 0. \quad (25)$$

Если $\alpha_1 - \alpha/2 + 6\Delta E_{Me-C} - \alpha_{NT} > 0$, существует некоторое w , при котором возникновение одностенной НТ сменяется возникновением двухстенной НТ. При выбранных параметрах это неравенство выполняется и это определяет результаты, показанные выше. При $\alpha_1 - \alpha/2 = 1.8 \text{ eV}$, как принято в расчете, результаты качественно справедливы вплоть до $\Delta E_{Me-C} \leq -0.15 \text{ eV}$.

Зависимость от пересыщения точек пересечения $n_{PR-SW}^{(1)}$, $n_{PR-SW}^{(2)}$, n_{min} , n_{PR-MW} в противоположном случае (при выполнении неравенства (25)) показана на рис. 8. Параметры расчета выбраны равными $\alpha_1 - \alpha/2 = 1.8 \text{ eV}$, $\Delta E_{Me-C} = +0.1 \text{ eV}$. В этом случае $n_{PR-MW}^{(1)} < 0$ и не показана, $n_{min} < n_{PR-SW}^{(2)} < n_{PR-MW}$ в широком диапазоне значений ξ . Поэтому должна формироваться одностенная НТ с размером n_{min} при всех ξ .

Максимум свободной энергии, преодолеваемой при рождении НТ, зависит от деталей пересечения кривых РА и ОНТ, но близок к максимуму кривой ОНТ, т.е.

$$\Delta G_{max} \cong \frac{\alpha}{2} + \alpha_{NT} + \frac{(\lambda + 6\Delta E_{Me-C})^2}{24 \cdot (w - A)}. \quad (26)$$

Видно, что при прочих равных условиях ΔG_{max} тем меньше, чем меньше A . С другой стороны, ΔE_{Me-C} не должно быть „слишком отрицательным“. Оптимальная величина ΔE_{Me-C} должна составлять

$$\Delta E_{Me-C} \sim -\lambda/6 = -0.3 \text{ eV}. \quad (27)$$

Зависимости энергии связи атомов металлов с углеродом и аналогичные зависимости энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия атомов металла с графитовой плоскостью (рис. 3, *b*) показывают, что оптимальными с точки зрения отрыва атомов островка от расплава и образования НТ являются именно атомы переходных металлов. Их сила сцепления с графитовой плоскостью минимальна, а энергия связи наиболее близка к тому, чтобы обеспечить выполнение (27).

Если в состав расплава входят два металла — M_1 с мольной долей X_1 и металл M_2 , барьер ΔG_{max} приобретает вид

$$\Delta G_{max} \cong \frac{\alpha}{2} + \alpha_{HT} + \frac{(\lambda + 6 \cdot (X_1 \Delta E_{Me-C}^{(1)} + (1 - X_1) \cdot \Delta E_{Me-C}^{(2)}))^2}{24 \cdot (w - A_1 X_1 - A_2 \cdot (1 - X_1))}. \quad (28)$$

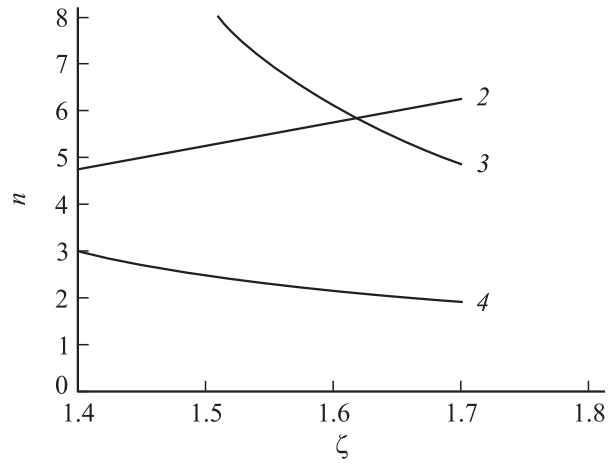


Рис. 8. Те же зависимости, что и на рис. 9, при значениях варьируемых параметров $\alpha_1 - \alpha/2 = 1.8 \text{ eV}$, $\Delta E_{Me-C} = +0.1 \text{ eV}$.

Это выражение имеет минимум при мольной доле

$$X_1 = \frac{12w \cdot (\Delta E_{Me-C}^{(1)} - \Delta E_{Me-C}^{(2)}) + \lambda \cdot (A_1 - A_2) + 6 \cdot (A_2 \cdot (\Delta E_{Me-C}^{(2)} - 2\Delta E_{Me-C}^{(1)}) + A_1 \Delta E_{Me-C}^{(2)})}{6 \cdot (A_1 - A_2) \cdot (\Delta E_{Me-C}^{(1)} - \Delta E_{Me-C}^{(2)})}, \quad (29)$$

которая определяет оптимальное соотношение катализаторов в расплаве.

б) Возникновение НТ на поверхности капли конечного диаметра. При переходе к искривленной поверхности расплава вид кривых, приведенных на рис. 6, несколько меняется количественно. Кроме того, появляется еще одна качественная возможность.

Очевидно, что кривые SWNT, MWNT не имеют смысла правее точки n_0 , отвечающей экватору капли. Поэтому, если при $n = n_0$ одностенная НТ не образовалась, а кривая MWNT идет выше, чем PR, графитовый островок пересекает экватор и капля капсулируется в фуллереновую оболочку. В дальнейшем для капсулированных капель катализатора используется то же обозначение PR, что и для процесса распространения островка.

Простой качественный анализ поведения кривых MWNT и PR при больших размерах капли, аналогичный проведенному выше для кривых SWNT и PR, показывает, что многостенные НТ не могут образоваться при уровне пересыщения $\ln \xi < A/T$. Для образования НТ на каплях меньшего размера необходим более высокий уровень ξ .

Для капель очень малого размера рост как одностенной, так и многостенной НТ становится невозможным и ничего, кроме капсулирования капель, происходить не может. Таким образом, тип нанотрубки может быть показан на диаграмме (рис. 9), построенной в зависимости от пересыщения ξ . Рис. 9 построен для $T = 0.15 \text{ eV}$, $\Delta E_{Me-C} = -0.2 \text{ eV}$, так что может возникать и одностенная, и многостенная трубки. В качестве оси абсцисс можно выбрать и произведение $T \ln \xi$. Однако в действительности диаграмма зависит от ξ и T по отдельности,

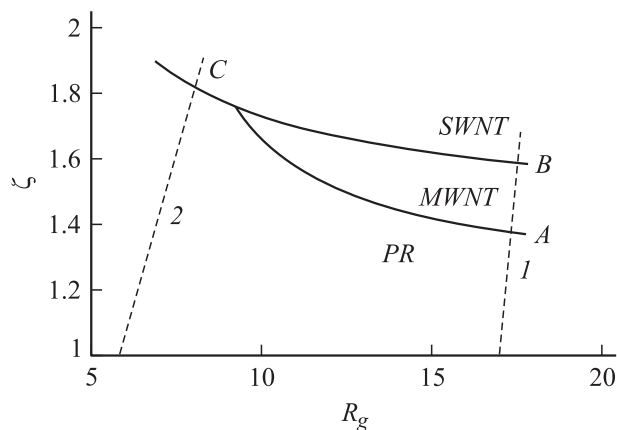


Рис. 9. Фазовая диаграмма одностенные трубки SWNT — капсулирование PR — многостенные нанотрубки MWNT.

так как температура входит не только в произведение $T \ln \xi$, но и в энтропийный член. Тем не менее, учитывая качественный характер результатов, вводить третью ось нецелесообразно.

Зависимость типа нанотрубки от конкретных условий эксперимента

В зависимости от метода производства НТ пересыщенные капли углеродом ξ меняется по некоторому закону с течением времени t . Пусть в момент $t = 0$ капля становится насыщенной ($\xi = 1$). Тогда поведение капли с ростом ξ зависит от ее размера. При большом радиусе капель (штриховая 1 на рис. 9) количество капель, капсулированных при изменении ξ от точки O_1 до А, ничтожно. Рост концентрации n_{MWNT} многостенных НТ при изменении ξ от точки А и В описывается уравнением

$$dn_{MWNT}/dt = (N_d T / \hbar) \exp(-\Delta G_g^{(MWNT)} / T),$$

где N_d — концентрация капель.

Относительное количество сформированных МНТ составляет

$$\frac{\delta N_{MWNT}}{N_d} = \frac{T}{\hbar} \int_{t(A)}^{(B)} dt \exp(-\Delta G_g^{(MWNT)}(\xi(t))/T) = \frac{T}{\hbar} \int_{\xi(A)}^{\xi(B)} d\xi \cdot (d\xi/dt)^{-1} \exp(-\Delta G_g^{(MWNT)}(\xi)/T).$$

Если $\delta N_{MWNT}/N_d \sim 1$, почти все капли порождают многостенные НТ. Если $\delta N_{MWNT}/N_d \ll 1$, возникают главным образом одностенные НТ. При меньшем размере капель (кривая 2) может возникать либо значительное количество капсулированных капель и малое количество одностенных НТ, либо только ОНТ.

Возможность сравнения с экспериментом

Так как величины ΔE_{Me-C} , λ , α , α_1 , входящие в (4)–(11), неизвестны с достаточной точностью, барьер ΔG_{max} и скорость роста НТ реально не могут быть рассчитаны. Поэтому сопоставление расчетов по (28) с имеющимися экспериментальными данными пока не представляется возможным.

Наиболее серьезная проверка построенной модели связана с расчетом оптимальной смеси катализаторов по (29) и сравнение результатов со смесями, подобранными экспериментально. Такой проверке будет посвящена отдельная работа.

Выводы

Сочетание термодинамики и методов молекулярной механики позволяют предсказать тип наноструктуры, возникающей при выделении углерода из пересыщенной углеродом капли металлического катализатора. Тип структуры при данном типе катализатора зависит от радиуса капли R_g , температуры T и пересыщения ξ расплава углерода в металле.

Наноструктуры, возникающие при выделении углерода, формируют на диаграмме $R_g - T \ln \xi$ следующие области: одностенные НТ (SWNT) — многостенные НТ (MWNT) — область капсулирования (PR).

В зависимости от параметров катализатора диаграмма может включать либо все три области, либо лишь области MWNT–PR. Для известных катализаторов (металлы переходных групп) реализуются все три области, причем их качественное расположение соответствует рис. 9: при радиусе капли $R_g \rightarrow \infty$ и малых пересыщениях — многостенные НТ, при больших пересыщениях — одностенные НТ. Для капель конечного радиуса появляется область капсулирования капли внутри фуллереноподобной оболочки.

Список литературы

- [1] *Perspective of Fullerene Nanotechnology* / Ed. E. Osawa. Chiba (Japan), 2002. 360 с.
- [2] *Tibbets G.O.* // *J. Cryst. Growth*. 1984. Vol. 66. P. 632–638.
- [3] *Гиваргизов Е.И.* Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов и пара. М.: Наука, 1997. 304 с.
- [4] *Pan Z.W., Dai S., Beach D.* // *App. Phys. Lett.* 2002. Vol. 82. N 12. P. 1947–1952.
- [5] *Lee Y.H., Kim S.G., Tomanek D.* // *Phys. Rev. Lett.* 1997. Vol. 78. N 12. P. 2393–2396.
- [6] *Kiang C.H., Goddard W.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 76. N 4. P. 2515–2520.
- [7] *Kanzow H., Ding A.* // *Phys. Rev. B*. 1990. Vol. 60. N 15. P. 11 180–11 185.
- [8] *Li D.C., Dai L., Huang S.* // *Chem. Phys. Lett.* 2000. Vol. 316. P. 349–355.