

01

## Симметричный анализ относительных движений в двухслойной нанотрубке

© С.С. Савинский, А.В. Белослудцев

Удмуртский государственный университет, Ижевск

E-mail: savinsky@uni.udm.ru

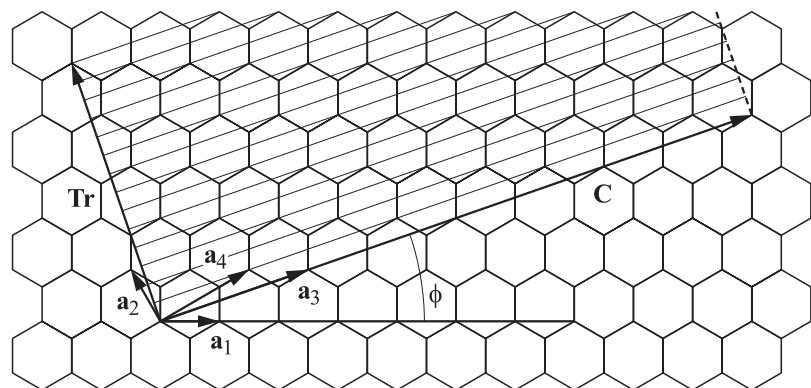
Поступило в Редакцию 18 марта 2005 г.

Теоретически исследуется энергия связи двухслойной углеродной нанотрубки как функция продольного сдвига и поворота однослойных трубок. Показано, что энергия связи является осциллирующей функцией от относительного сдвига и поворота, период осцилляций зависит от соотношений между элементами симметрии однослойных трубок. Приведены данные численных расчетов энергии связи двухслойных нанотрубок в приближении слабого межслоевого ван-дер-ваальсовского взаимодействия.

Ряд уникальных свойств углеродных нанотрубок — варьируемая в зависимости от симметрии трубки ширина запрещенной щели, высокая прочность указывают на возможность применения этих объектов в наноэлектронике и наномеханике. Вопросы использования нанотрубок в качестве диода, транзистора, иглы атомно-силового микроскопа, материала для получения низковольтовых эмиттеров и других широко обсуждаются в литературе (см., например [1–4]).

В работе [5] анализируются взятые из литературных источников численные данные по значениям высот потенциальных барьеров при относительном сдвиге в двухслойных нанотрубках и величина необходимой для сдвига силы, которая может значительно меняться в зависимости от соотношения трансляций трубок-составляющих. В настоящей работе проведено теоретическое исследование вида энергии связи двухслойной нанотрубки как функции от параметров, характеризующих взаимное положение трубок-составляющих. Эти параметры — относительный сдвиг и поворот трубок.

Геометрически однослойную углеродную нанотрубку можно представить как результат „наклейки“ полосы, вырезанной из одиночной графитовой плоскости, на поверхность цилиндра. На рис. 1 схематически показана процедура выбора этой полосы в графитовой плоскости.



**Рис. 1.** Схематическое изображение графитовой плоскости, базисных векторов  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{a}_3$ ,  $\mathbf{a}_4$ ;  $\mathbf{C}$  — вектор, образующий трубку с индексами хиральности (12, 4); вектор трансляции вдоль трубки  $\mathbf{Tr}$ ,  $\phi$  — угол хиральности. Параллельным линиям на рисунке соответствуют атомные кольца на нанотрубке.

Для идентификации полосы необходимо построить вектор  $\mathbf{C}$ , который определим в базисе векторов элементарной ячейки двумерной атомной решетки соответствующей графитовой плоскости. Базисные векторы элементарной ячейки на плоскости могут быть выбраны различными способами, на рис. 1 показаны наряду с векторами  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  векторы  $\mathbf{a}_3$  и  $\mathbf{a}_4$ . Задание вектора  $\mathbf{C} = i_1\mathbf{a}_1 + i_2\mathbf{a}_2$  определяет индексы хиральности однослойной нанотрубки ( $i_1, i_2$ ) и угол хиральности. На рис. 1 схематически показан геометрический выбор вектора  $\mathbf{C}$  для индексов (12, 4).

При наклеивании на цилиндр графитовой полосы точки на противоположных „берегах“ полосы, отстоящие на вектор  $\mathbf{C}$ , отождествляются. Базисные векторы  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  графитовой плоскости переходят на трубке в винтовые повороты  $S_1$  и  $S_2$ , векторы  $\mathbf{a}_3$  и  $\mathbf{a}_4$  — в винтовые повороты  $S_3$  и  $S_4$ . Базисные векторы  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$ , как и  $\mathbf{a}_3$  и  $\mathbf{a}_4$ , определяют элементарные ячейки, в которых содержится по два атома углерода. Соответственно на углеродной трубке винтовые повороты  $S_1, S_2$  и  $S_3, S_4$  определяют элементарные ячейки, содержащие по два атома углерода. Использование винтовых поворотов  $S_3, S_4$  геометрически более наглядно для анализа симметрии нанотрубки. Как следует из рис. 1, углеродная трубка может быть представлена как упаковка атомных

колец. Каждое атомное кольцо имеет поворотную ось симметрии  $C_n$ , где число  $n = 1, 2, \dots$  и соответственно число элементарных ячеек на кольце равно  $n$ . Например, для нанотрубки с индексами (12, 4) (рис. 1)  $n = 4$ . Атомная упаковка однослойной трубки может быть представлена как результат действия операторов винтовых поворотов  $S_3$  и  $S_4$  на элементарную ячейку, в результате которых формируется заполнение трубки. Кольца на трубке расположены друг относительно друга на фиксированном расстоянии  $\Delta z$  и развернуты друг относительно друга на угол  $\Delta\varphi$ , параметры  $\Delta\varphi$  и  $\Delta z$  могут быть определены геометрически (рис. 1).

При росте углеродных трубок наряду с однослойными образуются и многослойные нанотрубки с расстояниями между слоями, приближенно равными расстоянию между графитными плоскостями в кристалле графит. В дальнейшем по тексту статьи будут рассматриваться двухслойные нанотрубки.

Рассмотрим всевозможные повороты однослойных трубок относительно друг друга в двухслойной нанотрубке. Положение каждой из трубок будем определять через углы  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ , каждый из углов задает в пространстве положение выделенной (для определенности нулевой) ячейки трубки. Нетрудно понять, что энергия связи трубок как функция этих углов является двоякопериодической функцией от  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ . Это связано с тем, что при повороте каждой из трубок вдоль своей оси симметрии не изменяется взаимная ориентация трубок. Соответственно, раскладывая энергию связи в ряды Фурье, имеем

$$E_b(\varphi_1, \varphi_2) = \sum_{m_1, m_2} a_{m_1, m_2} \exp(i(m_1 n_1 \varphi_1 + m_2 n_2 \varphi_2)), \quad (1)$$

где двойное суммирование проводится по всевозможным значениям целых чисел  $m_1$  и  $m_2$ , числа  $n_1$  и  $n_2$  определяют поворотные оси симметрии однослойных трубок. Заметим, что поворот внутренней трубки на произвольный угол  $\delta\varphi$  эквивалентен повороту внешней трубки на угол  $-\delta\varphi$ , или  $E_b(\varphi_1 + \delta\varphi, \varphi_2) = E_b(\varphi_1, \varphi_2 - \delta\varphi)$ . Это условие из (1) приводит к отличным от нуля коэффициентам Фурье в энергии связи  $a_{m_1, m_2} \neq 0$  при условии  $m_1 n_1 = -m_2 n_2$ , которое сводит двойное суммирование в (1) к одинарному. Если числа  $n_1, n_2$  не имеют общих делителей, то функция (1) является периодической с периодом  $\frac{2\pi}{n_1 n_2}$  по разности аргументов. В случае, если числа  $n_1$  и  $n_2$  имеют общий

делитель  $g$ , энергия связи (1) может быть записана в виде

$$E_b(\varphi_1, \varphi_2) = \sum_m a_m \exp\left(i \cdot m \frac{n_1 n_2}{g} (\varphi_1 - \varphi_2)\right), \quad (2)$$

где суммирование проводится по целым числам  $m$ .

Рассмотрим всевозможные сдвиги однослойных трубок относительно друг друга в двухслойной нанотрубке. Положение каждой из трубок в пространстве будем определять через  $z_1$  и  $z_2$ , каждый из этих параметров задает положение выделенной (для определенности нулевой) ячейки трубки. Нетрудно понять, что энергия связи трубок как функция этих параметров является дwoякопериодической с периодами, равными трансляциям вдоль каждой из трубок

$$E_b(z_1, z_2) = \sum_{q_1, q_2} a_{q_1, q_2} \exp(i(q_1 z_1 + q_2 z_2)), \quad (3)$$

где  $q_1 = 0, \pm \frac{2\pi}{Tr_1}, \pm \frac{4\pi}{Tr_1} \pm \frac{6\pi}{Tr_1}, \dots$ ,  $q_2 = 0, \pm \frac{2\pi}{Tr_2}, \pm \frac{4\pi}{Tr_2} \pm \frac{6\pi}{Tr_2}, \dots$ ,  $Tr_1$  и  $Tr_2$  — значения трансляций для внутренней и внешней трубки. Заметим, что сдвиг внутренней трубки на величину  $\delta z$  эквивалентен сдвигу внешней трубки на  $-\delta z$  или  $E_b(z_1 + \delta z, z_2) = E_b(z_1, z_2 - \delta z)$ . Это условие из (3) приводит к отличным от нуля коэффициентам Фурье  $a_{q_1, q_2} \neq 0$  для  $q_1 = -q_2$  и формула (3) может быть преобразована к виду

$$E_b(z_1, z_2) = \sum_q a_q \exp(iq(z_1 - z_2)), \quad (4)$$

где суммирование проводится по всем  $q$ , для которых  $q = q_1 = -q_2$ .

Заметим, если отношение трансляций однослойных трубок есть иррациональное число, то в сумме (4) имеется только одно слагаемое с  $q = 0$  и энергия связи не зависит от параметров  $z_1$  и  $z_2$ , т.е. является константой, теоретически это обозначает, что две трубки мы можем рассматривать как наноподшипник продольного скольжения.

Рассмотрим произвольный способ относительного изменения положения трубок в пространстве, который включает в себя сдвиги и повороты трубок. В простом варианте энергия связи может быть представленной в виде произведения функций, стоящих в правых частях формул (2) и (4), и соответственно выражение для энергии связи

можно записать в виде:

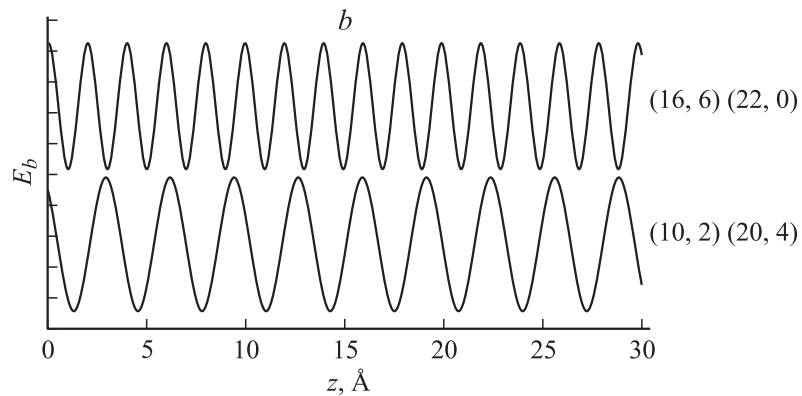
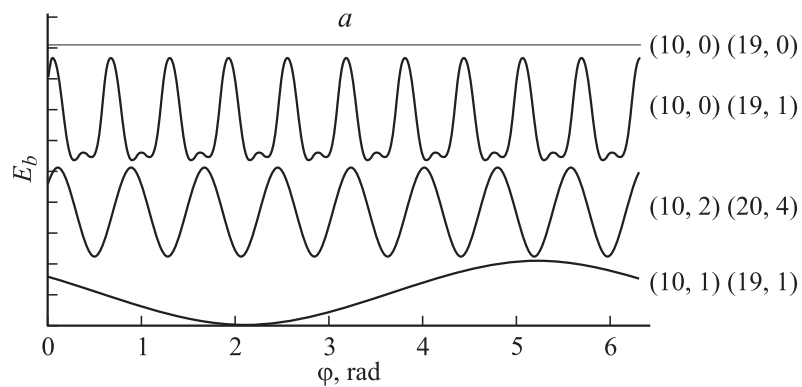
$$E_b(\varphi_1, z_1; \varphi_2, z_2) = \sum_{m,q} a_{m,q} \exp \left( im \frac{n_1 n_2}{g} (\varphi_1 - \varphi_2) + iq(z_1 - z_2) \right). \quad (5)$$

Нами были проведены численные расчеты энергии взаимодействия трубок при их относительных движениях: вращении и поступательном сдвиге. Парная энергия взаимодействия для атомов, расположенных на различных трубках, была выбрана в виде потенциала Ленарда–Джонса:

$$U(r) = -\frac{C_6}{r^6} + \frac{C_{12}}{r^{12}},$$

с подгоночными параметрами  $C_6 = 20 \text{ eV}\text{\AA}^6$ ,  $C_{12} = 2.488 \cdot 10^4 \text{ eV}\text{\AA}^{12}$  [6]. Энергия связи трубок вычислялась как сумма парных энергий взаимодействий атомов, расположенных на различных трубках при фиксированных жестких атомных геометриях трубок. Полученные численные данные для энергии связи в двухслойных нанотрубках представлены на рис. 2. На рис. 2, *a* показаны численно рассчитанные зависимости энергии связи двухслойных нанотрубок как функции от относительных углов поворота трубок. Первая кривая в нижней части рис. 2, *a* построена для трубок с индексами (10, 1) и (19, 1), эти трубки имеют поворотные оси первого порядка, соответственно  $n_1 = n_2 = 1$ , и энергия связи периодична по относительному углу поворота с периодом  $2\pi$ .

Вторая кривая снизу на рис. 2, *a* соответствует нанотрубкам одинаковой хиральности с индексами (10, 2), (20, 4), эти трубки имеют оси симметрии второго и четвертого порядков, т.е.  $n_1 = 2$  и  $n_2 = 4$ , соответственно общий делитель этих чисел  $g = 2$ , по формуле (2) период энергии связи по относительному углу поворота равен  $\frac{\pi}{2}$ . Третья кривая снизу на рис. 2, *a* соответствует двум трубкам с индексами (10, 0) и (19, 1), одна трубка имеет ось симметрии десятого порядка, другая первого, соответственно период по относительному углу поворота трубок, согласно формуле (2), равен  $\frac{\pi}{5}$ . Последняя кривая на рис. 2, *a* соответствует трубкам с индексами хиральности (10, 0) и (19, 0), эти трубки имеют оси симметрии десятого и девятнадцатого порядков, соответственно энергия связи как функция от относительного поворота трубок представляет собой быстроосциллирующую функцию с относительно малой амплитудой и периодом  $\frac{2\pi}{190}$ . Приведенный пример явно указывает, что нанодвижитель, в котором используется



**Рис. 2.** Численный расчет энергии связи (в отн. ед.) двухслойных трубок: *a* — энергия связи как функция от относительного угла поворота; *b* — энергия связи как функция от относительного сдвига однослойных трубок.

относительный поворот трубок  $(10, 0)$  и  $(19, 0)$ , может быть использован как наноподшипник качения.

Кривые на рис. 2, *a* имеют осциллирующий характер с амплитудой, меняющейся в широком диапазоне, соотношение амплитуд нижней кривой на рис. 2, *a* и последующих уменьшается на порядок, соответственно амплитуда верхней кривой уменьшается еще на один порядок.

На рис. 2, *b* представлены численные расчеты энергии связи двухслойных нанотрубок как функции от относительного сдвига трубок. Характерные размеры трубок при расчетах выбирались следующие: длина внутренней трубки 200 Å, длина внешней трубки 40 Å. Для трубок (10, 2) и (20, 4) трансляции каждой из трубок одинаковы и равны общей трансляции  $Tr = 6.52 \text{ Å}$ . Для трубок (16, 6) и (22, 0) (см. рис. 2, *b*) трансляции равны  $Tr_1 = 29.862 \text{ Å}$ ,  $Tr_2 = 4.266 \text{ Å}$ , значение общей трансляции равно  $Tr = 29.862 \text{ Å}$ .

Таким образом, кратко можно сделать следующие выводы: двухслойная нанотрубка может рассматриваться как наномеханизм, позволяющий реализовать подшипник скольжения либо качения, так и молекулярный механизм, обладающий нелинейной упругостью к относительному повороту либо сдвигу.

Если ограничиться слабым ван-дер-ваальсовским взаимодействием и учесть взаимодействие только ближайших трубок-составляющих в многослойной нанотрубке, то для анализа энергии связи как функции относительных сдвигов и поворотов трубок можно воспользоваться методом, предложенным в настоящей работе. Для этого необходимо рассмотреть аддитивный парный вклад от однослойных трубок в энергию связи многослойной нанотрубки:

$$E_b(\varphi_1, z_1; \varphi_2, z_2; \dots \varphi_N, z_N) = E_b(\varphi_1, z_1; \varphi_2, z_2) + E_b(\varphi_2, z_2; \varphi_3, z_3) \\ + E_b(\varphi_3, z_3; \varphi_4, z_4) + \dots + E_b(\varphi_{N-1}, z_{N-1}; \varphi_N, z_N), \quad (6)$$

где  $N$  — число однослойных трубок в многослойной нанотрубке.

## Список литературы

- [1] Елецкий А.В. // УФН. 2002. В. 4. С. 401–477.
- [2] Phaeton A. // Acc. Chem. Res. 2002. V. 35. P. 1026–1034.
- [3] David S.Y.Hsu. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. P. 2988–2990.
- [4] Journet C., Bernier P. // Applied Physics. 1998. A67. N 1. P. 2003–2005.
- [5] Лозовик Ю.Е., Попов А.М., Беликов А.В. // ФТТ. 2003. Т. 45. С. 1333–1338.
- [6] Cirifalco L.A. // Phys. Rev. 2000. V. B62. N 19. P. 1002–1010.