

07,12

Температурная зависимость модуля Юнга нанотрубок на основе диоксида титана TiO₂: молекулярно-механическое моделирование

© С.И. Лукьянов, А.В. Бандура, Р.А. Эварестов

Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lsiq80@hotmail.com

(Поступила в Редакцию 18 июня 2015 г.)

Методом молекулярной механики с использованием парного атом-атомного потенциала исследована температурная зависимость модуля Юнга цилиндрических одностенных нанотрубок с хиральностями зиг-заг и кресло, а так же нанотрубок с консолидированными стенками. Рассмотренные нанотрубки получены сворачиванием кристаллических слоев (111) TiO₂ со структурой флюорита. Расчеты выполнены для изотермических условий на основе вычисления свободной энергии Гельмгольца изучаемых систем. Зависимость свободной энергии Гельмгольца нанотрубок от периода вычислялась в квазигармоническом приближении в результате расчета частот фоновых колебаний. Показано, что температурная зависимость жесткости нанотрубок определяется их хиральностью, а часть нанотрубок демонстрирует аномальное поведение как модуля Юнга, так и периода элементарной ячейки при изменении температуры.

Исследования были проведены при финансовой поддержке РФФИ грант № 14-03-00107-А и с использованием вычислительных ресурсов Ресурсного Центра „Вычислительный центр СПбГУ“ (<http://cc.spbu.ru>).

1. Введение

Известно, что углеродные и неорганические нанотрубки выступают как идеальные, усиливающие механическую прочность, материалы при создании композитных пленок [1–3]. В частности, добавление нанотрубок TiO₂ в полистирольную пленку повышает модуль Юнга на 18% и на 30% увеличивает предел прочности при растяжении [4]. В медицине широко применяются имплантаты, созданные из металлического титана. При этом остро стоит задача преодоления биоактивности таких имплантатов. Обработка поверхности имплантата TiO₂-нанотрубками улучшает остеоинтеграцию имплантата, предотвращая механические смещения имплантата из точки имплантации. В то же время, столь необходимая в процессе остеоинтеграции стабильность поверхности имплантата определяется модулем упругости TiO₂-нанотрубок [5–7].

Экспериментальные измерения упругих свойств нанотрубок как на основе TiO₂, так и на основе других неорганических соединений, дают сильно различающиеся результаты [8–12]. Дополнительную информацию о поведении TiO₂ нанотрубок при наложении механических нагрузок при различных температурах может предоставить теоретическое моделирование температурной зависимости модуля Юнга. Теоретическое моделирование температурной зависимости модуля Юнга нанотрубок проводят, как правило, на основе вычисления внутренней энергии. В настоящей работе такое моделирование выполнено на основе вычисления свободной энергии.

В настоящей статье зависимость модуля Юнга одностенных цилиндрических TiO₂ нанотрубок для хиральностей зиг-заг и кресло изучена в диапазоне от 0 до 600 К. Рассматриваются также TiO₂ нанотрубки с консолидиро-

ванными стенками, возникающие из двустенных цилиндрических нанотрубок благодаря слиянию внутренней и внешней одностенных нанотрубок. В [13] показано, что слияние нанотрубок с образованием одной стенки происходит, если разница между радиусами внутренней и внешней нанотрубок оказывается меньше некоторого критически малого значения.

2. Вычисление модуля Юнга для нанотрубок

Согласно определению, модуль Юнга твердого стержня есть отношение давления, p , действующего нормально к поверхностям концов стержня, к деформации стержня вдоль этого направления, ε_{\parallel} . Деформация ε_{\parallel} есть относительное изменение длины стержня вдоль направления приложенного давления p : $\varepsilon_{\parallel} = \Delta L/L_0$. $\Delta L = L - L_0$ есть изменение длины стержня вдоль оси приложенного давления p , L_0 есть длина недеформированного образца. Тогда выражение для модуля Юнга выглядит следующим образом:

$$Y = \frac{p}{(\Delta L/L_0)} = \frac{p}{\varepsilon_{\parallel}}. \quad (1)$$

Для однопериодической системы, какой является нанотрубка, L_0 есть период недеформированной нанотрубки. Непосредственно из определения модуля Юнга следуют два метода его вычисления, которые могут быть использованы в молекулярно-механическом и молекулярно-динамическом моделировании 1) метод определения деформации ε_{\parallel} при известном и фиксированном напряжении или давлении p [14–16]; 2) метод определения давления p при известной и фиксированной

деформации ε_{\parallel} [17]. Однако чаще для определения модуля Юнга используют метод, основанный на вычислении энергии рассматриваемой системы. Для этого метода важной характеристикой деформации являются термодинамические условия — изотермические или адиабатические [18]. В первом случае не меняется температура системы T , а во втором случае адиабатический процесс оставляет постоянной энтропию S . Вычисление модуля Юнга выполняется согласно выражению

$$Y = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{\parallel}^2} \right)_{S, \varepsilon_{\parallel}=0}, \quad (2a)$$

$$Y = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_{\parallel}^2} \right)_{T, \varepsilon_{\parallel}=0}. \quad (2b)$$

Здесь E есть внутренняя энергия системы при постоянной энтропии, F есть свободная энергия Гельмгольца системы при постоянной температуре. V_0 есть равновесный объем системы.

Метод вычисления энергий при известной и фиксированной деформации применялся для вычисления модуля Юнга как углеродных, так и неорганических нанотрубок [17,19–25]. Изменение вектора периодичности нанотрубки моделировалось последовательным добавлением значения $|\Delta L|$ (растяжение) [19] или выполнялось еще и сжатие значения — ΔL [21,23–25]. Методами моделирования в перечисленных работах являлись молекулярная динамика (МД), молекулярная механика (ММ) или их комбинации. Вычисления потенциальной энергии нанотрубок выполнялись с использованием различных атом-атомных силовых полей или же применялся метод, основанный на функционале плотности и методе сильной связи (DFTB). Так в работах [17,20–22] для вычисления потенциальной энергии использовался классический молекулярно-динамический алгоритм с эмпирическим потенциалом атом-атомных взаимодействий, а в работе [19] применялась молекулярная механика и эмпирические атом-атомные потенциалы взаимодействия. Комбинация методов МД и ММ использовалась для получения оптимальных структур нанотрубок в [24]. Атом-атомный потенциал, построенный с использованием результатов квантово-механических расчетов [26], позволил вычислить потенциальную энергию при работе этим гибридным методом. Авторы работ [12,19] применяли метод DFTB для оптимизации потенциальной энергии методом сопряженного градиента. Наконец, моделирование посредством МД Борна–Оппенгеймера с привлечением метода DFTB для вычисления предела прочности при растяжении нанотрубок из TiS_2 , и MoS_2 выполнено в [19,29].

В известных нам работах, использовавших энергетическое определение модуля Юнга, рассматривались изотермические процессы при температурах близких к 300 К [20–23]. Однако модуль Юнга вычислялся в этих работах, исходя из внутренней энергии, что не соответствует изотермическим условиям равновесия.

В работах, где использовался молекулярно-механический метод моделирования, температура системы не указывалась [19,24,25]. В то же время, в этих исследованиях для изучаемой системы находилось состояние с минимумом потенциальной энергии и все последующие вычисления выполнялись при этом условии. Такое состояние системы наиболее близко к состоянию при 0 К. Однако для более точного описания системы при 0 К необходимо учесть энергию нулевых колебаний.

В настоящей работе использовался метод молекулярной механики для расчета потенциальной энергии нанотрубок и значения частот фононов в гармоническом приближении. Зависимость свободной энергии Гельмгольца нанотрубок от периода вычислялась в квазигармоническом приближении как сумма потенциальной энергии атомных ядер и свободной энергии их гармонических колебаний, вычисленных при конкретном значении периода нанотрубки. Показано [29], что квазигармоническое приближение с успехом может быть использовано для вычисления термодинамических свойств объемных кристаллов.

3. Детали вычислительной процедуры

Рассмотренные в настоящей работе нанотрубки получены сворачиванием пластин, вырезанных из флюоритной модификации ($Fm\bar{3}m$) кристалла TiO_2 параллельно плоскостям (111). Указанная фаза образуется при высоких давлениях около 60 GPa [30]. Пластины состояли из трех атомных плоскостей с индексами (111). Средняя плоскость образована атомами титана, а две крайние — атомами кислорода. Таким образом, внутренняя и внешняя поверхности одностенной цилиндрической нанотрубки образованы атомами кислорода (более точно — их ядрами). Симметрия, структура и устойчивость нанотрубок с такой морфологией была изучена ранее в ряде теоретических работ [31–33].

Мы выполнили расчеты для четырех нанотрубок с хиральностями типа зиг-заг: (10, 0), (20, 0), (30, 0), (40, 0) и четырех нанотрубок с хиральностями типа кресло: (6, 6), (12, 12), (18, 18), (24, 24). Ряды нанотрубок подобраны таким образом, что в каждой паре (10, 0) и (6, 6); (20, 0) и (12, 12); (30, 0) и (18, 18); (40, 0) и (24, 24) значения диаметров, D , и толщин стенок, w , нанотрубок близки. Эти параметры для цилиндрических одностенных нанотрубок приведены в таблице и рассчитаны следующим образом. Средний диаметр D есть усредненное значение диаметров внешней, D_{ext} , и внутренней, D_{int} , поверхностей цилиндра нанотрубки, $D = (D_{\text{ext}} + D_{\text{int}})/2$. Толщина w равна расстоянию между поверхностями цилиндра: $(D_{\text{ext}} - D_{\text{int}})/2$.

Рассматривались также нанотрубки с консолидированной стенкой, полученные в [13] из двустенных цилиндрических нанотрубок хиральности типа зиг-заг: (16, 0)@(24, 0), и кресло: (12, 12)@(16, 16), (12, 12)@(18, 18).

Значения диаметров D и толщин стенок w цилиндрических одностенных нанотрубок

Нанотрубки	$D, \text{Å}$	$w, \text{Å}$	Нанотрубки	$D, \text{Å}$	$w, \text{Å}$
(10, 0)	10.33	1.61	(6, 6)	10.57	1.61
(20, 0)	19.90	1.64	(12, 12)	20.59	1.64
(30, 0)	29.65	1.64	(18, 18)	30.77	1.65
(40, 0)	39.45	1.65	(24, 24)	40.96	1.65

Все наши вычисления в рамках молекулярно-механического моделирования выполнены посредством программы GULP [34]. Потенциальная энергия системы и значения частот фононов нанотрубок вычислялись в рамках модели силового поля. При вычислении свободной энергии Гельмгольца F и внутренней энергии E колебательные вклады вычислялись согласно выражению (3) [35]

$$F = E_0 + F(T) = \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i=1}^{N_v} n_i \left[\frac{h\nu_i(\mathbf{k})}{2} + k_B T \times \ln \{1 - \exp[-(h/k_B)\nu_i(\mathbf{k})/T]\} \right], \quad (3a)$$

$$E = E_0 + E(T) = \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i=1}^{N_v} h\nu_i(\mathbf{k}) \times \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp[-(h/k_B)\nu_i(\mathbf{k})/T] - 1} \right], \quad (3b)$$

где k_B — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка, $\nu_i(\mathbf{k})$ — частота фонона, cm^{-1} , n_i — вырождение колебания, $N_{\mathbf{k}}$ — число \mathbf{k} -точек в зоне Бриллюэна, N_v — число колебательных мод, E_0 — энергия нулевых колебаний. Суммирование в (3) проводилось по 16-ти точкам, распределенным равномерно в однопериодической зоне Бриллюэна нанотрубки.

К настоящему времени предложено значительное число потенциалов атом-атомного взаимодействия для описания большого набора свойств различных фаз кристаллического TiO_2 с использованием метода Монте-Карло [36], молекулярно-механического и молекулярно-динамического методов моделирования [37–44]. Мы проверили способность ряда этих силовых полей воспроизводить в процессе моделирования методом молекулярной механики значения структурных, механических параметров, а также частот фононов четырех фаз кристалла TiO_2 : рутила, анатаза, брукита и колумбита. Кроме того, проверялась способность силовых полей воспроизводить структуру и частоты фононов вышеописанной трех плоскостной пластины и двух цилиндрических нанотрубок (6, 6) и (12, 12) свернутых из такой пластины. Экспериментальные данные о свойствах флюоритной пластины и двух нанотрубок нам неизвестны и в качестве значений структурных параметров и частот фононов пластины и нанотрубок

были использованы результаты DFT расчетов. Такая практика привлечения результатов квантово-химических исследований для параметризации силовых полей широко распространена [24,43,45].

Результаты проверки показывают, что наиболее точно параметры решетки и механические свойства исследованных фаз кристаллического TiO_2 позволяет воспроизводить силовое поле Kim et al [41] и несколько хуже такое воспроизведение обеспечивает модель Матсуи и Акаоги (M&A) [40]. Однако частоты фононов рассмотренных кристаллических фаз TiO_2 и нанотрубок точнее воспроизводятся с помощью потенциалов взаимодействия M&A. Таким образом, силовое поле, которое использовано в настоящем исследовании, есть набор атом-атомных потенциалов взаимодействия, разработанный с использованием молекулярно-динамического моделирования Матсуи и Акаоги.

Непосредственно моделирование модуля Юнга начинается с того, что с использованием силового поля M&A варьируются величины периода и координат атомов нанотрубки в процессе поиска минимума потенциальной энергии системы методом сопряженного градиента. Полученное значение периода нанотрубки L^* соответствует минимуму потенциальной энергии. Исходя из значения периода L^* , находились значения периодов нанотрубок, растянутых и сжатых относительно L^* : $L_i = L^*(1 + i\Delta\varepsilon_{\parallel})$; $i = -7, \dots, 0, 1, \dots, 9$. Значение шага относительного изменения периода нанотрубки или деформации выбрано такое, как и в молекулярно-динамических исследованиях модуля Юнга углеродных нанотрубок [17], $\Delta\varepsilon_{\parallel} = 0.003$.

Выполнялась процедура оптимизации структуры каждой нанотрубки, полученной растяжением и сжатием, но значение периода, L_i , оставалось неизменным, а варьировались лишь значения координат атомов. При достижении структуры с минимальной потенциальной энергией вычислялись частоты фононов в 16 точках одномерной зоны Бриллюэна. Свободная энергия Гельмгольца рассчитывалась для значений температур T_j , в интервале от 0 до 600 К с шагом 50 К. Для каждой температуры T_j полученная зависимость $F(\varepsilon^*, T_j)$ аппроксимировалась полиномом 5-ой степени в координатах $\varepsilon^* = (L - L^*)/L^*$.

Свободная энергия Гельмгольца F в состоянии термодинамического равновесия минимальна, и F как функция от ε должна иметь минимум при $\varepsilon = 0$, если на нанотрубку не действуют внешние силы [18]. Именно в точке $\varepsilon = 0$ вычисляется вторая производная для нахождения модуля Юнга — выражение (2b). Если период нанотрубки с минимальным значением свободной энергии Гельмгольца при температуре T обозначить $L_{0,T}$, то совокупность искомым координат есть $\varepsilon = (L - L_{0,T})/L_{0,T}$. Связь между производными, полученными в координатах ε и ε^* , дается формулой

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon^2} \right)_{T, \varepsilon=0} = \left(\frac{L_{0,T}}{L^*} \right)^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon^{*2}} \right)_{T, \varepsilon^*=0} \quad (4)$$

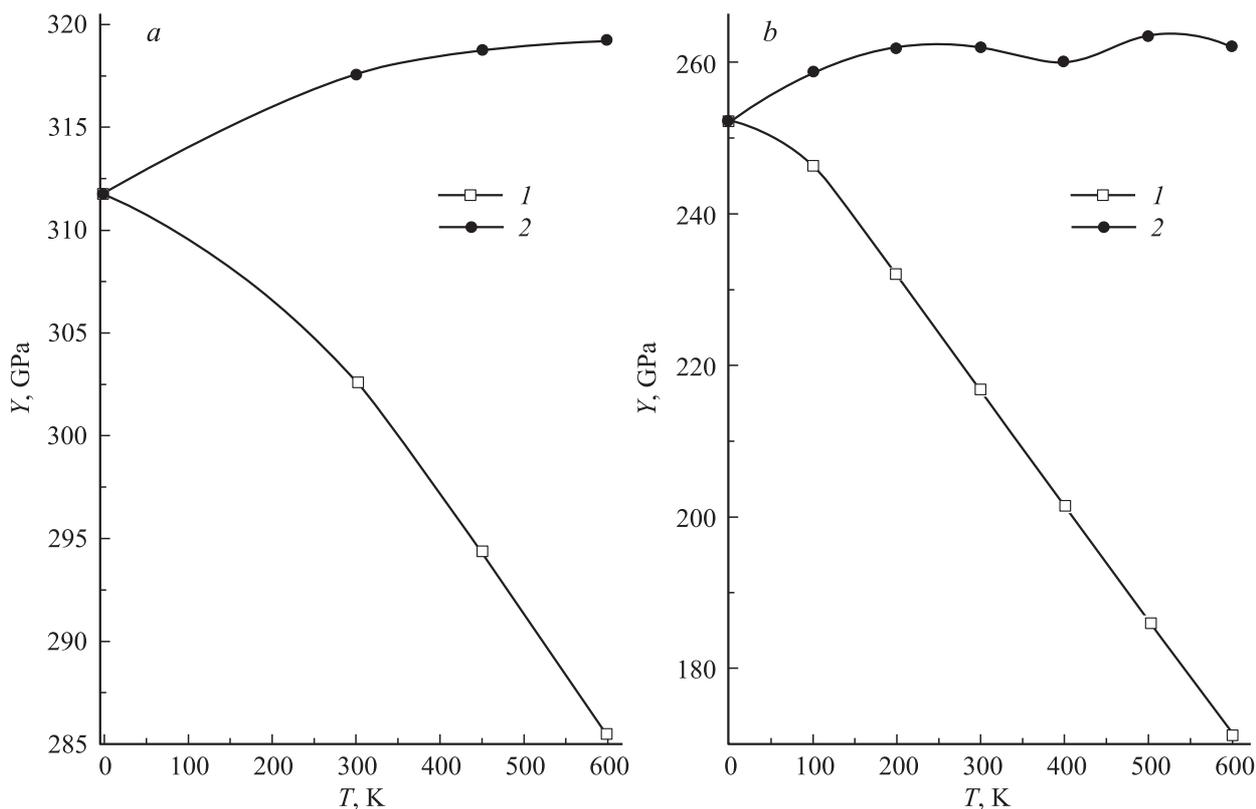


Рис. 1. Зависимости от температуры модуля Юнга нанотрубок *a* — (20, 0) и *b* — (6, 6), вычисленные с использованием энергии Гельмгольца (1) и внутренней энергии (2).

Значение периода нанотрубки с минимальной свободной энергией Гельмгольца при температуре T вычисляется из соотношения $L_{0,T} = L^*(\epsilon_{0,T} + 1)$, где $\epsilon_{0,T}$ есть положение минимума свободной энергии Гельмгольца в координатах ϵ .

Как следует из выражения (2), для вычисления модуля Юнга необходимо знать объем недеформированной нанотрубки V_0 . В случае цилиндрической одностенной нанотрубки объем вычисляется согласно выражению

$$V_0 = \pi \cdot L_0 \cdot D \cdot W, \quad (5)$$

где D — определенный выше средний диаметр одностенной цилиндрической нанотрубки, а W — „физическая“ толщина ее стенки. При вычислении w (табл. 1) использовались координаты центров атомов кислорода, образующих поверхности нанотрубки, и такую толщину стенки можно назвать геометрической. Однако, вычисляя объем нанотрубки, необходимо учитывать атомы кислорода не как координатные точки, но как объекты имеющие объем. Для оценки размеров атомов кислорода мы выбрали эффективный ионный радиус трехкоординированного аниона кислорода $R = 1.36 \text{ \AA}$ [46]. Таким образом, толщина цилиндрической одностенной нанотрубки W складывается из суммы двух величин: $w + 2.72 \text{ \AA}$.

Значения объемов недеформированных одностенных нанотрубок, вычисленные согласно выражению (5),

мы использовали при проверке возможности замены в формуле (2b) свободной энергии Гельмгольца на внутреннюю энергию. Такую замену, как указывалось выше, фактически выполняют при молекулярно-динамическом моделировании механических свойств. Известно [47], что вычисление внутренней энергии в рамках молекулярной динамики гораздо проще, чем вычисление свободной энергии Гельмгольца. В настоящей работе внутренняя энергия нанотрубок вычислялась как сумма потенциальной энергии и энергии гармонических колебаний (уравнение (3b)) по вышеописанной схеме, использованной для расчета свободной энергии Гельмгольца. Молекулярно-механическое моделирование выполнено для нанотрубок (20, 0) и (6, 6). Результаты представлены на рис. 1. Видно, что использование внутренней энергии в изотермическом процессе приводит к совершенно неправильной температурной зависимости модуля Юнга. Так результаты моделирования внутренней энергии предсказывают увеличение или неизменность жесткости рассмотренных нанотрубок с повышением температуры. И напротив, модуль Юнга, вычисленный из свободной энергии Гельмгольца, как и следовало ожидать, снижается с ростом температуры.

При расчетах объемов нанотрубок с консолидированными стенками задача усложняется, так как консолидированные стенки нанотрубок имеют сложную форму (рис. 2–4). Кроме неопределенности в размерах ионов

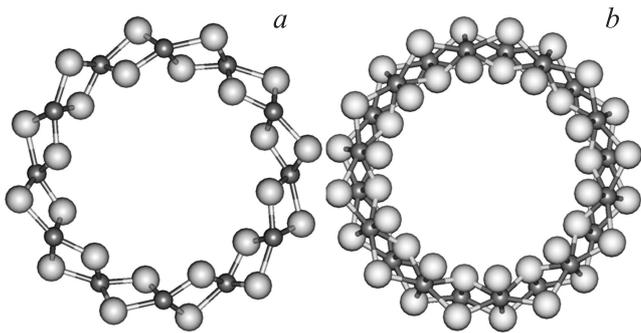


Рис. 2. Сечения одностенных цилиндрических нанотрубок. a — (6, 6), b — (10, 0).

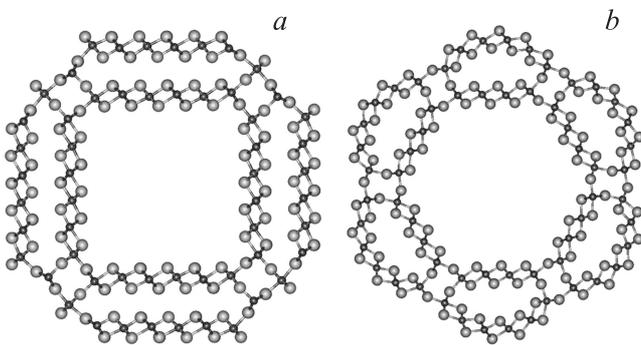


Рис. 3. Сечения нанотрубок с консолидированной стенкой. a — (12, 12)@ (16, 16), b — (12, 12)@ (18, 18).

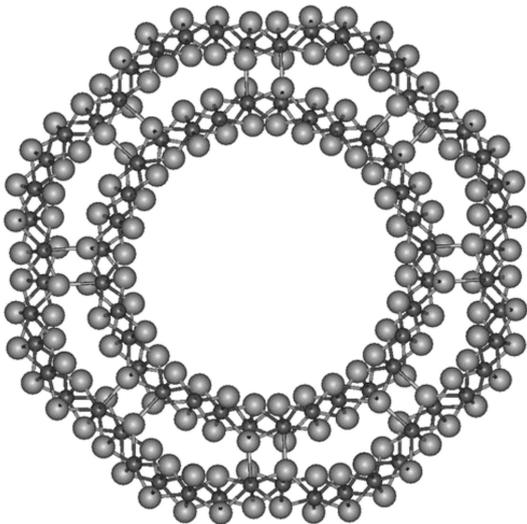


Рис. 4. Сечение нанотрубки с консолидированной стенкой (16, 0)@ (24, 0).

добавляется существенная неопределенность в способе вычисления толщин стенок. Поэтому при геометрическом способе определения объема результаты, полученные для одностенных цилиндрических нанотрубок, и результаты, касающиеся нанотрубок с консолидирован-

ными стенками, невозможно сравнивать и анализировать с единой точки зрения.

В силу этих обстоятельств было решено вычислять объем недеформированной нанотрубки, исходя из некоторого среднего молярного объема и числа формульных единиц TiO_2 , содержащихся в элементарной ячейке нанотрубки. Для этой цели, с использованием экспериментальных данных о температурной зависимости постоянных решетки анатаза [48–50], была построена зависимость молярного объема кристалла, $V_M(T)$, в диапазоне от 0 до 1000 К. Полученная зависимость имеет вид:

$$V_M(T) = aT^2 + bT + c, \quad (6)$$

где $c = V_M(0)$. Далее, были вычислены средние значения молярного объема по всем цилиндрическим нанотрубкам каждой хиральности при $T = 0$ К: $\bar{V}_{M,i}(0)$, где $i = 0, 1$ и 0 — для хиральности зиг-заг, 1 — для хиральности кресло соответственно. При этом мы исходили из „физических“ объемов цилиндрических нанотрубок, вычисленных по формуле (5). Подставляя в (6) в качестве коэффициента c значения молярного объема для каждой хиральности $\bar{V}_{M,0}(0) = 36.73 \text{ \AA}^3$, $\bar{V}_{M,1}(0) = 36.69 \text{ \AA}^3$ и используя ранее найденные коэффициенты $a = 6.01 \cdot 10^{-7} \text{ \AA}^3 \text{ T}^{-2}$ и $b = 9.98 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^3 \text{ T}^{-1}$, легко получить температурную зависимость соответствующего молярного объема $V_{M,i}(T) = aT^2 + bT + \bar{V}_{M,i}(0)$. Наконец, объем каждой исследованной недеформированной нанотрубки при температуре T вычислялся по формуле: $V_0(T) = N_{\text{fu}} V_{M,i}(T)$, где N_{fu} — число формульных единиц TiO_2 , содержащихся в элементарной ячейке нанотрубки.

Рассмотренный способ вычисления объема имеет то достоинство, что он однозначно определен и единообразен для всех исследуемых нанотрубок.

4. Результаты и обсуждение

Результаты молекулярно-механического моделирования показывают, что при повышении температуры модуль Юнга одностенных цилиндрических нанотрубок хиральности зиг-заг ведет себя совершенно иначе, чем модуль нанотрубок хиральности кресло (рис. 5, 6).

Про нанотрубки хиральности $(n, 0)$ зиг-заг с $n = 20, 30, 40$ можно сказать, что они образуют общую группу, а нанотрубка с наименьшим диаметром (10, 0) выпадает из этого ряда. Нанотрубки хиральностей (20, 0), (30, 0), (40, 0) имеют практически одинаковые значения модуля Юнга при $T = 0$ К, 320 GPa (максимальное отличие значений 0.2%) и одинаковую зависимость модуля Юнга от температуры: при $T = 600$ К максимальное отличие значений модуля составляет 0.3%, рис. 5. Нанотрубка (10, 0) заметно жестче, так как значение модуля Юнга при $T = 0$ К на 2.0 ÷ 2.5% больше, чем у остальных нанотрубок, 330 GPa. Уменьшение модуля Юнга нанотрубок при нагревании от 0 К до 600 К составляет от 6 до 8%.

Нанотрубки хиральности (n, n) кресло также распадаются на две группы. В одну входят нанотрубки $(12, 12)$, $(18, 18)$, $(24, 24)$, а вторая группа состоит из нанотрубки с наименьшим диаметром $(6, 6)$, которая проявляет особые свойства. В отличие от нанотрубок хиральности зиг-заг, нанотрубки из общей группы кресло имеют немного разные значения модуля Юнга при $T = 0$ К и разную температурную зависимость модуля Юнга, рис. 6. При $T = 0$ К различия значений модуля Юнга нанотрубок общей группы хиральности кресло составляют от 0.3 до 2%: 314 ГПа ($n = 12$), 318 ГПа ($n = 18$), 319 ГПа ($n = 24$). С повышением температуры нанотрубки с меньшими значениями n теряют жесткость активнее, чем нанотрубки с большими значениями n и, в результате, при $T = 600$ К различие значений модуля Юнга увеличиваются: 1, 3, 4%. При этом уменьшение модуля Юнга нанотрубок при нагревании от 0 К до 600 К составляет от 6 до 8%.

Особые свойства нанотрубки $(6, 6)$ состоят, прежде всего, в том, что она имеет наименьшую жесткость среди всех рассмотренных нами нанотрубок, включая и нанотрубки с консолидированными стенками. Уже при $T = 0$ К значения модуля Юнга нанотрубки $(6, 6)$ на 19% меньше значения модуля ближайшей по жесткости цилиндрической нанотрубки $(12, 12)$. С увеличением температуры жесткость нанотрубки $(6, 6)$ понижается значительно активнее, чем у любой другой из рассмотренных нанотрубок, и при $T = 600$ К значение модуля Юнга становится на 33% меньше (рис. 6).

Значения модуля Юнга всех исследованных нанотрубок при повышении температуры от 0 до 100 К мало изменяются, образуя в этой области значений температуры некоторое плато (рис. 5 и 6). Выше 100 К начинается более существенное снижение значений модуля Юнга. Такое поведение модуля Юнга коррелирует с поведением периодов нанотрубок. Наиболее отчетливо это проявляется в свойствах нанотрубок зиг-заг. Из рис. 5. видно, что температурный переход $0 \rightarrow 100$ К сопровождается небольшим уменьшением периода каждой из нанотрубок хиральности $(n, 0)$. У нанотрубок хиральности $(20, 0)$, $(30, 0)$, $(40, 0)$ значения периодов начинают превышать начальные значения при $T = 200$ К, а у нанотрубки $(10, 0)$ — при $T = 300$ К.

Из рис. 7 видно, что особенность в поведении нанотрубки $(10, 0)$ проявляется и в случае периода нанотрубки. Период нанотрубки $(10, 0)$ при $T = 0$ К является наименьшим среди периодов нанотрубок хиральности зиг-заг и с ростом температуры разрыв между значениями периода нанотрубки $(10, 0)$ и периодами остальных нанотрубок увеличивается. В отличие от жесткости нанотрубок зиг-заг, их периоды хорошо различимы друг от друга и изменяются в ряду $L_{(20, 0)} > L_{(30, 0)} > L_{(40, 0)}$, рис. 7.

Значения периодов нанотрубок хиральности кресло находятся в ряду $L_{(6, 6)} > L_{(12, 12)} > L_{(18, 18)} > L_{(24, 24)}$ (рис. 8). Различия значений периодов нанотрубок хиральности кресло почти на порядок выше, чем ана-

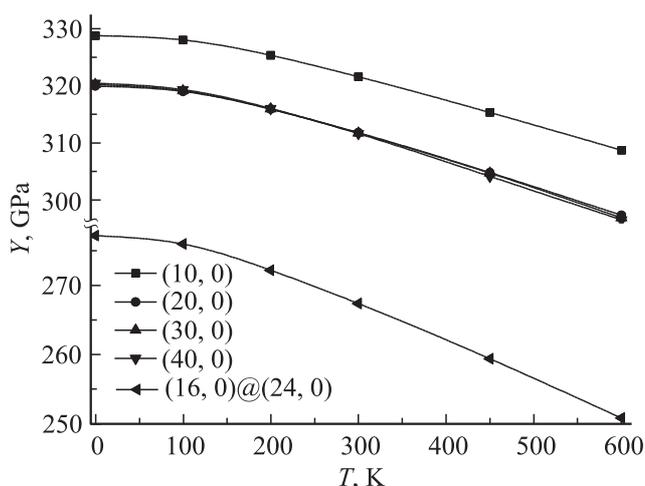


Рис. 5. Значения модуля Юнга нанотрубок хиральности зиг-заг в зависимости от температуры.

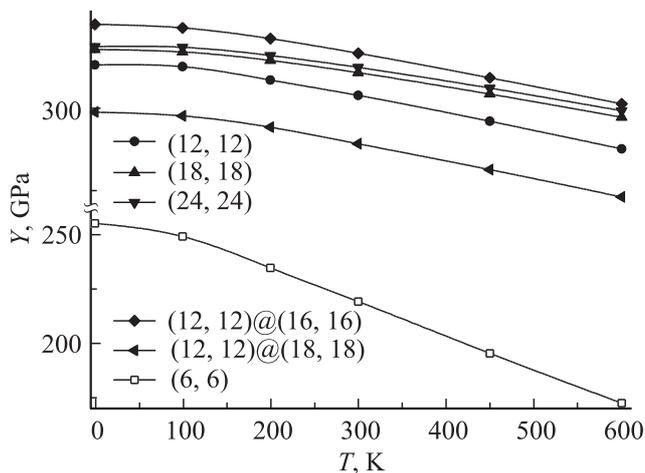


Рис. 6. Значения модуля Юнга нанотрубок хиральности кресло в зависимости от температуры.

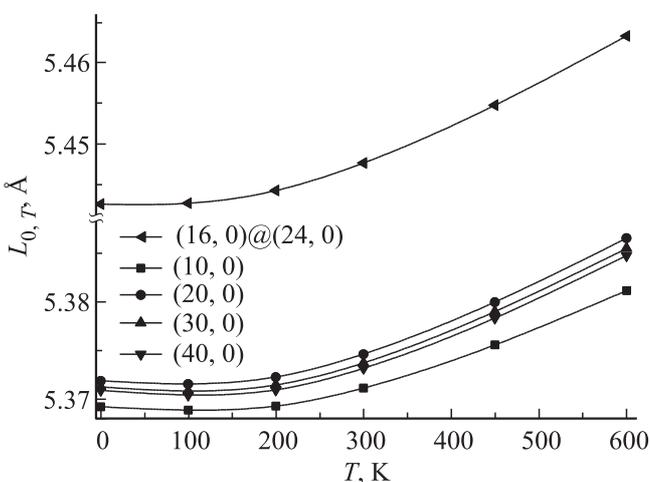


Рис. 7. Зависимость длины вектора периодичности L нанотрубок хиральности зиг-заг от температуры.

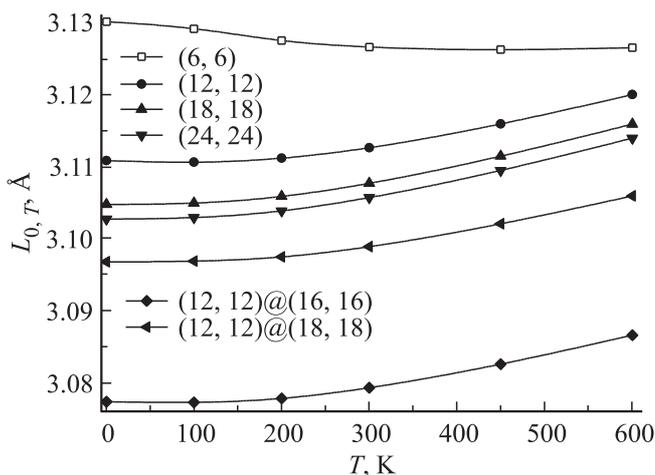


Рис. 8. Зависимость длины вектора периодичности L нанотрубок хиральности кресло от температуры.

логичные различия для нанотрубок зиг-заг. Аномалия поведения нанотрубки (6, 6) проявляется в том, что с повышением температуры ее период уменьшается и только при 600 К происходит небольшой рост. При этом нагревание от 0 до 600 К приводит к общему укорачиванию периода нанотрубки (6, 6) на 0.004 Å. В то же время уменьшение периода нанотрубки (6, 6) сопровождается значительным уменьшением модуля Юнга с ростом температуры. Для остальных нанотрубок хиральностей (n, n) и $(n, 0)$ результаты моделирования показывают падение модуля Юнга на фоне роста значений периодов нанотрубок.

У цилиндрических нанотрубок хиральности кресло, уменьшение периода с повышением температуры наблюдается только для (6, 6) и (12, 12). Такое же уменьшение периода, хотя и очень малое, обнаруживается при 100 К у нанотрубки с консолидированной стенкой (12, 12)@(16, 16) (рис. 6).

Значения модуля Юнга нанотрубок (12, 12)@(16, 16) и (12, 12)@(18, 18) расположились в разных направлениях по отношению к значениям модуля Юнга цилиндрических нанотрубок-предшественниц. Кривая $Y(T)$ для (12, 12)@(16, 16) проходит выше значений модуля нанотрубок общей группы кресло. Напротив, $Y(T)$ нанотрубки (12, 12)@(18, 18) оказывается ниже кривой ближайшей по значениям модуля Юнга нанотрубки-предшественницы (12, 12) (рис. 7). Понижение жесткости (12, 12)@(18, 18) по сравнению с жесткостью нанотрубок-предшественниц можно, по-видимому, объяснить тем, что внешняя нанотрубка разбивается на секторы с увеличенной кривизной (рис. 3). Но жесткость цилиндрических нанотрубок убывает с уменьшением диаметра (рис. 6). Кроме того, элементы структуры рутила, входящие в нанотрубку (рис. 3), все-таки искажены по сравнению с их состоянием в объемном кристалле, что может также понизить жесткость.

Причины возрастания модуля Юнга нанотрубки (12, 12)@(16, 16) тоже возможно усмотреть в особенностях строения. Элементы структуры рутила, аналогичные тем, что рассматривались в составе (12, 12)@(18, 18), в (12, 12)@(16, 16) оказываются близки к своему состоянию в объемном кристалле и, следовательно, повышают жесткость. К тому же, значительную часть консолидированной стенки нанотрубки составляют участки пластины, из которой сворачивались нанотрубки. В то же время известно, что модуль Юнга нанотрубок растет при увеличении их диаметра [13]. Видимо, пределом такого увеличения можно считать модуль пластины, как объекта с бесконечно большим диаметром. Нанотрубка (12, 12)@(18, 18) также имеет в своем составе участки в виде отрезка пластины, но они более узкие, чем в составе (12, 12)@(16, 16) и поэтому более искажены по отношению к свободной пластине. Можно полагать, что такие искаженные элементы приводят к ослаблению жесткости.

Нанотрубки, полученные слиянием двустенных нанотрубок хиральности кресло, имеют значения периодов заметно меньше, чем нанотрубки-предшественницы, но период нанотрубки (12, 12)@(18, 18) больше, чем период (12, 12)@(16, 16) (рис. 6). При этом из рис. 6 можно заключить, что $L_{(16, 16)} > L_{(18, 18)}$. Таким образом, цилиндрическая нанотрубка хиральности кресло с меньшим периодом, (18, 18), образовала нанотрубку с консолидированной стенкой с большим периодом (12, 12)@(18, 18).

И значения модуля Юнга, и значения периода нанотрубки с консолидированной стенкой (16, 0)@(24, 0) существенно отличаются от значений, отвечающих цилиндрическим нанотрубкам-предшественницам (рис. 5, 7). Модуль Юнга на ~16–18% меньше, а период нанотрубки на ~1.4% больше значений, соответствующих нанотрубке (20, 0), свойства которой наиболее близки к свойствам нанотрубки с консолидированной стенкой. Зависимость $Y(T)$ нанотрубки с консолидированной стенкой оказывается наиболее значительной в ряду аналогичных зависимостей нанотрубок зиг-заг: ~10% понижение жесткости в диапазоне температуры 0–600 К (рис. 5). Понижение жесткости (16, 0)@(24, 0) по сравнению с жесткостью нанотрубок-предшественниц можно, по-видимому, объяснить, как и в случае с (12, 12)@(18, 18), тем, что внешняя нанотрубка разбивается на секторы с увеличенной кривизной (рис. 2). В литературе имеются противоречивые экспериментальные данные о значениях модуля Юнга [8–11]. В зависимости от метода измерения, условий эксперимента, размеров исследуемых нанотрубок измеренные значения модуля Юнга изменяются от 2.5 до 44 ГПа, что, по крайней мере, в семь раз меньше полученных в процессе наших вычислений. В то же время, в вышеуказанных статьях ничего не говорится о том, какие фазы TiO_2 составляют наблюдаемые нанотрубки. Между тем, в работе [10] сообщается, что плотный аморфный TiO_2 имеет модуль Юнга 130–150 ГПа, тогда как кристаллические фазы

(рутила и анатаза [44]) имеют модуль Юнга в интервале 150–400 ГПа. В [48,49] приводятся сведения о том, что нанотрубки на основе TiO_2 могут состоять из аморфной фазы, анатаза, рутила и смеси этих фаз. Результаты измерений модуля Юнга нанотрубок на основе WS_2 в зависимости от длины исследуемой нанотрубки изменяются в диапазоне 15.4–615.0 ГПа [12]. Весь приведенный набор сведений свидетельствует о том, что в области измерений модуля Юнга нанотрубок пока существует значительный разброс результатов. Полученные нами значения модуля Юнга нанотрубок их сворачивания из соответствующих кристаллических пластин.

5. Заключение

В работе продемонстрировано, что квазигармоническое приближение, основанное на вычислении частот фононных колебаний, с успехом может быть применено для анализа термодинамических свойств нанотрубок.

Полученные значения модуля Юнга рассмотренных моделей нанотрубок близки к таковым для кристаллических фаз, что очевидно связано со способом их сворачивания из соответствующих кристаллических пластин.

В работе впервые показано, что моделирование температурной зависимости модуля Юнга нанотрубок необходимо проводить на основе вычисления свободной энергии. Использование для этой цели внутренней энергии (в изотермическом процессе) приводит к совершенно неправильной температурной зависимости модуля Юнга.

Результаты молекулярно-механического моделирования свидетельствуют о том, что с повышением температуры в диапазоне $T = 0\text{--}600$ К значения модуля Юнга как одностенных цилиндрических нанотрубок с хиральностями зиг-заг и кресло, так и нанотрубок с консолидированными стенками уменьшаются.

Как показывают расчеты, уменьшение модуля Юнга в рассмотренном диапазоне температур составляет около 8%. Исключение составляет нанотрубка (6, 6) с наименьшим рассмотренным диаметром, которая проявляет аномально большое уменьшение жесткости — 33%.

Жесткость нанотрубок с консолидированной стенкой может как превышать, так и быть меньше жесткости одностенных нанотрубок-предшественниц в зависимости от атомного строения консолидированных стенок. Температурные зависимости модуля Юнга таких нанотрубок также имеют индивидуальные особенности.

Период нанотрубок в целом увеличивается в рассмотренном диапазоне значений температуры. При $T = 600$ К рост составляет 0.3–0.4%, что согласуется с экспериментальными данными об увеличении постоянных решетки рутила с повышением температуры в таком же диапазоне значений — 0.4–0.6% [43]. В то же время результаты моделирования свидетельствуют, что почти все изученные одностенные цилиндрические нанотрубки при нагревании от 0 до 100 К слегка уменьшают свою

длину. Исключение составляют нанотрубка с аномальными свойствами (6, 6), которая укорачивается на 0.1% при нагревании до 600 К, а также нанотрубки (18, 18) и (24, 24), которые постоянно удлиняются с нагреванием.

Список литературы

- [1] M.T. Byrne, J.E. Mc Carthy, M. Bent, R. Blake, Y.K. Gun'ko, E. Horvath, Z. Konya, A. Kukovecz, I. Kiricsi, J.N. Coleman. *J. Mater. Chem.* **17**, 2351 (2007).
- [2] P.J.F. Harris. *Int. Mater. Rev.* **49**, 31 (2004).
- [3] R. Tenne. *Front. Phys.* **9**, 370 (2014).
- [4] S. Kaur, M. Gallei, E. Ionescu. In: *Advances in polymer science*. Springer International Publishing, Switzerland (2015). V. 267. 143 p.
- [5] A.W. Tan, B. Pinguan-Murphy, R. Ahmad, S.A. Akbar. *Ceram. Int.* **38**, 4421 (2012).
- [6] L.S. Santos, N.T.C. Oliveira, C.M. Lepienski, C.E.B. Marino, N.K. Kuromoto. *Rev. Mater.* **19**, 33 (2014).
- [7] A.W. Miles, S. Gheduzzi. *Surgery* **30**, 86 (2012).
- [8] T. Shokuhfar, G.K. Arumugam, P.A. Heiden, R.S. Yassar, C. Friedrich. *ACS NANO* **3**, 3098 (2009).
- [9] G.A. Crawford, N. Chawla, K. Das, S. Bose, A. Bandyopadhyay. *Acta Biomater.* **3**, 359 (2007).
- [10] G.A. Crawford, N. Chawla, J.E. Houston. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2**, 580 (2009).
- [11] K. Fischer, S.G. Mayr. *Adv. Mater.* **23**, 3838 (2011).
- [12] I. Kaplan-Ashiri, S.R. Cohen, K. Gartsman, R. Rosentsveig, G. Seifert, R. Tenne. *J. Mater. Res.* **19**, 454 (2004).
- [13] A.V. Bandura, R.A. Evarestov, S.I. Lukyanov. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 14 781 (2014).
- [14] J.P. Lu. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1297 (1997).
- [15] J.P. Lu. *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 1649 (1997).
- [16] Y. Jin, F.G. Yuan. *Compos. Sci. Technol.* **63**, 1507 (2003).
- [17] P.M. Agrawal, B.S. Sudalayandi, L.M. Raff, R. Komanduri. *Comp. Mater. Sci.* **38**, 271 (2006).
- [18] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория упругости*. Наука, М. (1987). 245 с.
- [19] T. Lorenz, D. Teich, J.-O. Joswig, G. Seifert. *J. Phys. Chem. C* **116**, 11 714 (2012).
- [20] M. Griebel, J. Hamaekers, F. Heber. *Comp. Mater. Sci.* **45**, 1097 (2009).
- [21] E.W. Bucholz, S.B. Sinnott. *J. Appl. Phys.* **112**, 123 510 (2012).
- [22] Y. Jin, F.G. Yuan. *Comp. Sci. Technol.* **63**, 1507 (2003).
- [23] G. Dereli, C. Ozdogan. *Phys. Rev. B* **67**, 35 416 (2003).
- [24] G. Gao, T. Cagin, W.A. Goddard III. *Nanotechnology* **9**, 184 (1998).
- [25] A. Sears. R.C. Batra. *Phys. Rev. B* **69**, 235 406 (2004).
- [26] Y.J. Guo. PhD Dissertation California Institute of Technology. (1992).
- [27] I. Kaplan-Ashiri, S.R. Cohen, K. Gartsman, R. Rosentsveig, G. Seifert, R. Tenne. *J. Mater. Res.* **19**, 454 (2004).
- [28] I. Kaplan-Ashiri, S.R. Cohen, K. Gartsman, V. Ivanovskaya, T. Heine, G. Seifert, I. Wiesel, H.D. Wagner, R. Tenne. *PNAS* **103**, 523 (2006).
- [29] R.P. Stoffel, C. Wessel, M.-W. Lumey, R. Dronskowski. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **49**, 5242 (2010).
- [30] K. Lagarec, S. Desgreniers. *Solid State Commun.* **94**, 519 (1995).
- [31] J. Wang, L. Wang, L. Maa, J. Zhao, B. Wang, G. Wang. *Physica E* **41**, 838 (2009).

- [32] R.A. Evarestov, A.V. Banduraa, M.V. Losev, S. Piskunov, Yu.F. Zhukovskii. *Physica E* **43**, 266 (2010).
- [33] R.A. Evarestov, Yu.F. Zhukovskii, A.V. Bandura, S. Piskunov. *J. Phys. Chem. C* **114**, 21 061 (2010).
- [34] J.D. Gale, *Z. Kristallogr.* **220**, 552 (2005).
- [35] A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, I.P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*. Academic Press, N. Y., (1971). 708 p.
- [36] A. Hallil, R. Tétot, F. Berthier, I. Braems, J. Creuze. *Phys. Rev. B* **73**, 165 406 (2006).
- [37] C.M. Freeman, J.M. Newsam, S.M. Levinea, C.R.A. Catlow. *J. Mater. Chem.* **3**, 531 (1993).
- [38] M.O. Zacate, R.W. Grimes, K. Scrivener. *J. Mater. Sci.* **35**, 3727 (2000).
- [39] M. Mostoller, J.C. Wang. *Phys. Rev. B* **32**, 6773 (1985).
- [40] M. Matsui, M. Akaogi. *Mol. Simul.* **6**, 239 (1991).
- [41] D.-W. Kim, N. Enomoto, Z. Nakagawa, K. Kawamura. *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1095 (1996).
- [42] V. Swamy, J.D. Gale. *Phys. Rev. B* **62**, 5406 (2000).
- [43] X.J. Han, L. Bergqvist, P.H. Dederichs, H. Müller-Krumbhaar, J.K. Christie, S. Scandolo, P. Tangney. *Phys. Rev. B* **81**, 134 108 (2010).
- [44] S.M. Woodley, P.D. Battle, J.D. Gale, C.R.A. Catlow. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 2535 (1999).
- [45] T. Liang, Y.K. Shin, Y.-T. Cheng, D.E. Yilmaz, K.G. Vishnu, O. Vernalis, C. Zou, S.R. Phillpot, S.B. Sinnott, A.C.T. van Duin. *Annu. Rev. Mater. Res.* **43**, 109 (2013).
- [46] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [47] M.P. Allen, D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, N. Y. (1987). 386 p.
- [48] M. Horn, C.F. Schwerdtfeger, E.P.Z. Meagher. *Kristallogr.* **136**, 273 (1972).
- [49] K.V. Krishna Rao, S.V. Nagender Naidu, L. Iyengar. *J. Am. Ceram. Soc.* **53**, 124 (1970).
- [50] J.K. Burdett, T. Hughbanks, G.J. Miller, J.W. Richardson Jr., J.V. Smith. *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 363 (1987).
- [51] J.B. Wachtman, jr., W.E. Tefft, D.G. Lam, jr. *J. Res. Natl Stand. Sec. A.* **66**, 465 (1962).
- [52] S.P. Albu, A. Ghicov, S. Aldabergenova, P. Drechsel, D. Le Clere, G.E. Thompson, J.M. Macak, P. Schmuki. *Adv. Mater.* **20**, 4135 (2008).
- [53] N. Liu, H. Mirabolghasemi, K. Lee, S.P. Albu, A. Tighineanu, M. Altomareab, P. Schmuki. *Faraday Discuss.* **164**, 107 (2013).