

## Влияние адсорбции водорода на трансформацию Стоуна–Уэльса в углеродных нанотрубках малого диаметра

© Л.А. Опенов<sup>1</sup>, А.И. Подливаев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт проблем развития научно-образовательного потенциала молодежи, Москва, Россия

E-mail: laopenov@gmail.com

(Поступила в Редакцию 23 октября 2017 г.)

В рамках неортогональной модели сильной связи изучено влияние гидрирования углеродных нанотрубок (4,0) и (3,0) на трансформацию Стоуна–Уэльса. Показано, что адсорбция атомарного водорода может приводить как к понижению, так и к повышению барьеров для прямой и обратной трансформации в зависимости от ориентации поворачивающейся связи C–C относительно оси нанотрубки. Сделана оценка характерных времен образования и отжига дефектов Стоуна–Уэльса. Рассчитаны модули Юнга.

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-02-00278-а и выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Программы повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ.

DOI: 10.21883/FTT.2018.04.45695.302

### 1. Введение

В низкоразмерных углеродных материалах (фуллеренах [1], нанотрубках [2], графене [3]) самым распространенным типом дефектов являются топологические дефекты Стоуна–Уэльса (Stone–Wales, SW). Они образуются при трансформациях SW — поворотах связей C–C на угол  $\approx 90^\circ$  [4]. В результате каждого такого поворота изменяются размеры нескольких соседних углеродных колец. Так, если поворачивающаяся связь C–C является общей для двух 6-атомных колец в графене, то в результате трансформации SW появляются два 5-атомных и два 7-атомных кольца.

В углеродных наноструктурах трансформации SW и дефекты SW могут играть различную роль. Например, бакминстерфуллерен C<sub>60</sub> с симметрией I<sub>h</sub> [1] образуется, по-видимому, из исходно разупорядоченного кластера C<sub>60</sub> путем цепочки обратных трансформаций SW [5]. Дефекты SW в углеродных нанотрубках (УНТ), с одной стороны, уменьшают их механическую жесткость [6,7], а с другой — могут улучшить функциональные характеристики УНТ, поскольку являются центрами предпочтительной адсорбции различных химических элементов [8,9]. В графене дефекты SW влияют на механические свойства, электронную структуру и фононные спектры [10,11]. Рассеивая электронные волны, они снижают подвижность носителей заряда.

Дефекты SW образуются, как правило, на стадии изготовления той или иной наноструктуры. Кроме того, они возникают при облучении образца частицами с высокой энергией (ионами, электронами и т.п.), а также при сильной механической деформации [12]. Чтобы очистить наноструктуру от дефектов SW можно, например, нагреть ее до температуры, при которой тепловая энергия достаточна для отжига дефектов [13].

Интенсивность формирования и отжига дефектов SW определяется высотой соответствующих активационных барьеров на поверхности потенциальной энергии (potential energy surface, PES). Ранее было показано [14], что в фуллерене C<sub>60</sub> эти барьеры можно существенно понизить путем адсорбции на кластер атомарного водорода. Аналогичный результат получен при исследовании адсорбции водорода и молекул OH на графен [15] (см. также [16]).

Цель настоящей работы заключается в компьютерном моделировании прямой и обратной трансформации SW в гидрированных одностенных УНТ. Для определенности мы ограничиваемся рассмотрением адсорбции водорода только на внешней стороне УНТ, т.е. считаем, что в полость УНТ водород не проникает. Такая ситуация имеет место в очень узких УНТ. При увеличении диаметра УНТ внешнее гидрирование становится энергетически невыгодным (например, в УНТ типа (n, 0), начиная с n = 5 [17]). По этой причине в настоящей работе изучены одни из самых узких УНТ, (4,0) и (3,0), наряду с их полностью гидрированными производными (4,0)H и (3,0)H со стехиометрией C : H = 1 : 1. Мы сопоставляем характеристики дефектов SW в гидрированных и негидрированных УНТ, включая энергии формирования, активационные барьеры и частотные факторы, а также делаем оценку времени образования и отжига дефектов при нескольких температурах. Для всех рассмотренных УНТ рассчитан модуль Юнга.

### 2. Методы расчета

Мы моделировали УНТ (4,0) и (3,0) сверхъячейками C<sub>160</sub> и C<sub>120</sub> соответственно, каждая из которых включает

10 элементарных ячеек и имеет длину около 4 nm, что превышает характерный размер области деформации создаваемой дефектом SW в УНТ [18]. Для моделирования УНТ (4, 0)Н и (3, 0)Н использовались сверхъячейки  $C_{160}H_{160}$  и  $C_{120}H_{120}$  соответственно. Граничные условия выбирались периодическими в направлении оси УНТ и свободными в двух поперечных направлениях. Период сверхъячейки всякий раз находился из условия минимума энергии равновесной конфигурации.

Энергия формирования дефекта SW определялась как разность энергий УНТ с дефектом и без него:  $E_f = E_{SW} - E_0$ . Для расчета высоты  $U_f$  активационного барьера, препятствующего образованию дефекта, мы находили энергию  $E_{TS}$  переходного состояния (transition state), которое является седловой точкой PES первого порядка (т.е. имеет в спектре собственных колебаний одну мнимую частоту). При этом  $U_f = E_{TS} - E_0$ , а высота барьера, препятствующего отжигу дефекта, равна  $U_a = E_{TS} - E_{SW}$ . Частотные факторы  $A_f$  и  $A_a$  для образования и отжига дефекта SW определялись по формуле Виньярда [19] на основании расчета спектров собственных колебаний в соответствующих стационарных точках PES.

Межатомные взаимодействия C–C, C–H и H–H описывались в рамках неортогональной модели сильной связи [20], которая в явном виде включает квантово-механический („зонный“) вклад электронной подсистемы в полную энергию и учитывает все валентные электроны: по одному от каждого атома водорода (1s) и по четыре от каждого атома углерода (2s и 2p). Этот подход продемонстрировал свою применимость к численному моделированию широкого круга углеродных и углеводородных наноструктур (см. работы [13,16,21–24] и ссылки в них).

### 3. Результаты и их обсуждение

3.1. Нанотрубки (4, 0) и (4, 0)Н. В УНТ (n, 0) имеется два типа неэквивалентных связей C–C: параллельные оси УНТ и направленные под углом к ней. Дефекты SW, которые образуются при поворотах этих связей, будем называть дефектами SWA и SWB соответственно (см. рис. 1). Для энергии формирования дефектов SWA в УНТ (4, 0) мы получили  $E_f = 0.47$  eV, тогда как  $E_f = 2.61$  eV для дефектов SWB. Эти величины меньше рассчитанных нами в рамках той же модели для УНТ (10, 0) [13] (3.30 и 3.47 eV) в соответствии с общей тенденцией к понижению  $E_f$  при уменьшении диаметра УНТ [25].

Анализ зависимости энергии УНТ от угла поворота связи C–C при трансформации SW позволяет определить высоты энергетических барьеров  $U_f$  и  $U_a$ , препятствующих соответственно образованию и отжигу дефекта. Мы получили  $U_f = 2.63$  eV,  $U_a = 2.16$  eV для дефекта SWA (рис. 2) и  $U_f = 6.35$  eV,  $U_a = 3.74$  eV для дефекта SWB. Частотные факторы  $A_f$  и  $A_a$ , которые

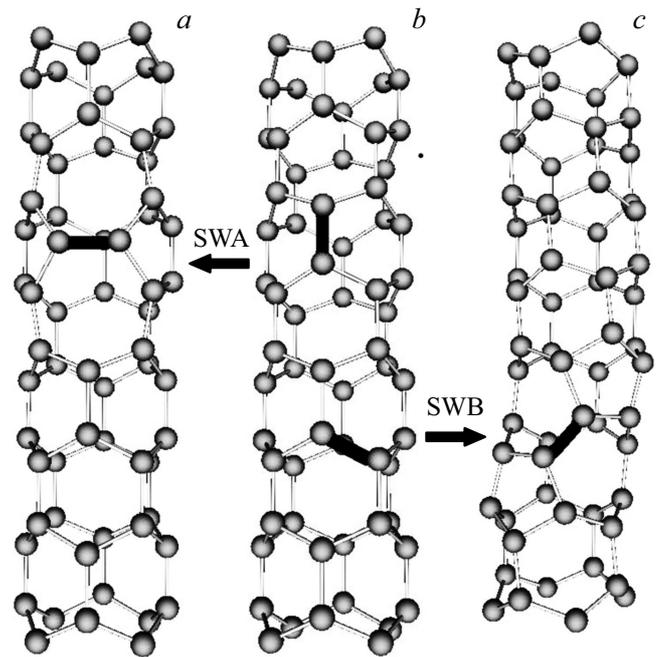


Рис. 1. Образование дефектов SWA (слева) и SWB (справа) на примере нанотрубки (4, 0). Поворачивающиеся при трансформациях SW связи C–C выделены черным цветом.

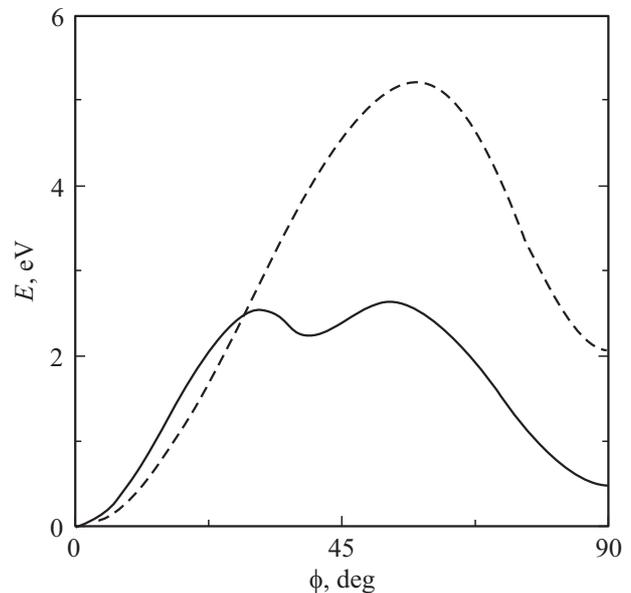


Рис. 2. Зависимости энергий  $E$  нанотрубок (4, 0) (сплошная линия) и (4, 0)Н (штриховая линия) от угла  $\phi$  поворота связи C–C при образовании дефекта SWA (см. рис. 1). За начало отсчета в обоих случаях принята энергия  $E(\phi = 0)$  соответствующей бездефектной УНТ.

наряду с высотами соответствующих барьеров определяют интенсивность образования и отжига дефектов, составляют  $A_f = 4.15 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ,  $A_a = 1.59 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$  для дефектов SWA и  $A_f = 1.92 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ,  $A_a = 4.01 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$  для дефектов SWB.

Характерное время  $\tau$  протекания того или иного термоактивированного процесса можно найти, используя закон Аррениуса:

$$\frac{1}{\tau(T)} = A \exp \left[ -\frac{E_a}{k_B T} \right], \quad (1)$$

где  $A$  — частотный фактор этого процесса,  $E_a$  — его энергия активации,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Полагая энергию активации равной высоте соответствующего энергетического барьера, для времени образования дефектов SWA и SWB найдем соответственно  $\tau \sim 0.1 \mu\text{s}$  и  $\sim 10 \text{ min}$  при  $T = 2000 \text{ K}$ ,  $\sim 10 \mu\text{s}$  и  $\sim 10^3 \text{ days}$  при  $T = 1500 \text{ K}$  и т.д., тогда как для времени отжига этих дефектов получим  $\tau \sim 0.1 \text{ ns}$  и  $\sim 10 \mu\text{s}$  при  $T = 2000 \text{ K}$ ,  $\sim 10 \text{ ns}$  и  $\sim 10 \text{ ms}$  при  $T = 1500 \text{ K}$  и т.д. (понижение температуры приводит к экспоненциальному росту всех этих времен).

В гидрированных УНТ (4,0)Н связи С–С при трансформациях SW поворачиваются вместе с адсорбированными на них атомами водорода. Энергии формирования дефектов SWA и SWB равны  $E_f = 2.06$  и  $1.10 \text{ eV}$  соответственно. Энергетические барьеры составляют  $U_f = 5.22 \text{ eV}$ ,  $U_a = 3.15 \text{ eV}$  для дефекта SWA (рис. 2) и  $U_f = 4.38 \text{ eV}$ ,  $U_a = 3.28 \text{ eV}$  для дефекта SWB. Таким образом, при гидрировании УНТ барьеры для образования и отжига дефектов SW могут как увеличиваться (SWA), так и уменьшаться (SWB). Частотные факторы  $A_f = 1.65 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$ ,  $A_a = 1.42 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$  для дефектов SWA и  $A_f = 6.58 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ,  $A_a = 2.05 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$  для дефектов SWB. Оценка по формуле (1) дает для времени образования дефектов SWA и SWB соответственно  $\tau \sim 0.1 \text{ ms}$  и  $\sim 10 \mu\text{s}$  при  $T = 2000 \text{ K}$ ,  $\sim 2 \text{ s}$  и  $\sim 0.1 \text{ s}$  при  $T = 1500 \text{ K}$  и т.д., а для времени отжига этих дефектов  $\tau \sim 1 \text{ ns}$  и  $\sim 0.1 \mu\text{s}$  при  $T = 2000 \text{ K}$ ,  $\sim 0.1 \mu\text{s}$  и  $\sim 0.1 \text{ ms}$  при  $T = 1500 \text{ K}$  и т.д., то есть характеристическое время увеличивается (уменьшается) в соответствии с повышением (понижением) активационных барьеров.

3.2. Нанотрубки (3, 0) и (3,0)Н. Известно, что с термодинамической точки зрения УНТ (3,0) неустойчивы относительно соответствующих фрагментов графена [26]. Одним из следствий такой неустойчивости является отрицательная величина энергии формирования дефектов SWA в этих УНТ, для которой мы нашли  $E_f = -0.56 \text{ eV}$ , т.е. при трансформации SW возникает энергетически более выгодная конфигурация. Энергия формирования дефектов SWB, напротив, положительна и составляет  $E_f = 3.26 \text{ eV}$  — больше, чем в УНТ (4,0). Барьеры для образования и отжига дефектов SWB равны  $U_f = 6.39 \text{ eV}$  и  $U_a = 3.13 \text{ eV}$ , а частотные факторы  $A_f = 2.98 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$  и  $A_a = 4.59 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$  соответственно. Для времени образования и отжига найдем соответственно  $\tau \sim 1 \text{ s}$  и  $\sim 10 \text{ ns}$  при  $T = 2000 \text{ K}$ ,  $\sim 1 \text{ day}$  и  $\sim 10 \mu\text{s}$  при  $T = 1500 \text{ K}$  и т.д.

Гидрированные УНТ (3,0)Н термодинамически устойчивы [17]. Они интересны тем, что в результате ряда трансформаций SW из этих УНТ получаются ал-

мазоподобные нанонитки (nanothreads) [27,28], в которых повернутые связи С–С „перегораживают“ полость УНТ, приводя к формированию уникальных наноструктур, отличных и от УНТ, и от обычных полимеров. В УНТ (3,0)Н энергии формирования обоих типов дефектов SW положительны. Они составляют  $E_f = 1.22$  и  $0.92 \text{ eV}$  для дефектов SWA и SWB соответственно. Энергетические барьеры и частотные факторы равны  $U_f = 4.36 \text{ eV}$ ,  $U_a = 3.14 \text{ eV}$ ,  $A_f = 1.36 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$ ,  $A_a = 1.51 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$  для дефектов SWA и  $U_f = 4.24 \text{ eV}$ ,  $U_a = 3.32 \text{ eV}$ ,  $A_f = 1.47 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$ ,  $A_a = 3.44 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$  для дефектов SWB. Оценка времен образования дефектов SWA и SWB по формуле (1) дает соответственно  $\tau \sim 1$  и  $\sim 3 \mu\text{s}$  при  $T = 2000 \text{ K}$ ,  $\sim 3$  и  $\sim 10 \text{ ms}$  при  $T = 1500 \text{ K}$  и т.д., тогда как времена отжига этих дефектов имеют порядок  $\tau \sim 1 \text{ ns}$  и  $\sim 0.1 \mu\text{s}$  при  $T = 2000 \text{ K}$ ,  $\sim 0.1$  и  $\sim 30 \mu\text{s}$  при  $T = 1500 \text{ K}$  и т.д.

Заметим, что гидрирование УНТ (3,0) приводит к весьма существенному понижению барьера для образования дефектов SWB. Именно эти дефекты являются важным элементом структуры алмазоподобных нанониток [27,28], формируя пары соседних дефектов, расположенные по длине УНТ случайным образом.

3.3. Механическая жесткость. С целью сравнения механической жесткости различных УНТ, для каждой из них мы рассчитали величину модуля Юнга, который (по аналогии с трехмерными и двумерными материалами [29]) находили по формуле

$$Y_{1D} = L^{-1} (\partial^2 V / \partial \epsilon^2)_{\epsilon \rightarrow 0}, \quad (2)$$

где  $L$  — длина УНТ,  $V$  — ее полная энергия,  $\epsilon$  — относительная деформация растяжения вдоль оси УНТ. При таком подходе модуль Юнга измеряется в ньютонах, а результат не зависит от эффективной площади  $S$  поперечного сечения УНТ, в определении которой имеется известный произвол [17,30].

Для УНТ (4,0) мы нашли  $Y_{1D} = 310 \text{ nN}$ . Полагая величину  $S$  равной площади кольца шириной  $3.35 \text{ \AA}$  (расстояние между соседними слоями в графите), со-

Модули Юнга  $Y_{1D}$  негидрированных и гидрированных нанотрубок (4,0) и (3,0) с различными дефектами SW

Нанотрубка	Дефект	$Y_{1D}, \text{nN}$
(4,0)	Без дефектов	310
(4,0)	SWA	279
(4,0)	SWB	281
(4,0)	Без дефектов	242
(4,0)Н	SWA	226
(4,0)Н	SWB	224
(3,0)	Без дефектов	221
(3,0)	SWA	165
(3,0)	SWB	177
(3,0)Н	Без дефектов	195
(3,0)Н	SWA	150
(3,0)Н	SWB	170

держашего периметр УНТ [30,31], получим в привычных единицах  $Y = Y_{1D}/S = 870 \text{ GPa}$ , что согласуется с типичными для одностенных УНТ экспериментальными значениями  $Y \sim 1 \text{ TPa}$  [32]. Для УНТ (3, 0) мы получили  $Y_{1D} = 221 \text{ nN}$ .

Результаты для этих и других УНТ представлены в таблице. Видно, что полное гидрирование УНТ (4, 0) и (3, 0) приводит к уменьшению  $Y_{1D}$ . Это объясняется тем, что в гидрированных УНТ связи С–С между  $sp^3$ -гибридизованными атомами углерода менее прочные, чем связи между  $sp^2$ -гибридизованными атомами в негидрированных УНТ. Авторы работы [17] пришли к выводу, что гидрированные УНТ, напротив, являются более жесткими. Их расчеты основаны на ином определении величины  $S$  — исходя из длины элементарной ячейки УНТ и объема, приходящегося на один атом в алмазе.

Жесткость УНТ с дефектами SW меньше, чем у бездефектных УНТ. Это согласуется с данными других авторов [6,7] и справедливо как для негидрированных, так и для гидрированных УНТ.

#### 4. Заключение

В настоящей работе численно изучено влияние полного покрытия внешней поверхности одностенных УНТ (3, 0) и (4, 0) атомарным водородом на энергетические характеристики дефектных конфигураций, возникающих в результате трансформаций SW. Установлено, что изменение этих характеристик при гидрировании УНТ определяется как типом УНТ, так и ориентацией поворачивающейся при трансформации SW связи С–С относительно оси УНТ.

При повороте параллельной оси УНТ связи С–С энергия негидрированной УНТ (3, 0) понижается, т.е. конфигурация с дефектом SW является устойчивой, в то время как энергия негидрированной УНТ (4, 0), напротив, возрастает, т.е. у этой УНТ устойчивая конфигурация — бездефектная. Гидрирование УНТ (3, 0) приводит к тому, что устойчивой также становится бездефектная конфигурация, тогда как после гидрирования УНТ (4, 0) бездефектная конфигурация остается устойчивой, а энергетические барьеры для образования и отжига дефекта SW повышаются.

Энергии конфигураций, образующихся при повороте направленной под углом к оси УНТ связи С–С, в обеих негидрированных УНТ (3, 0) и (4, 0) больше энергий соответствующих исходных конфигураций. После гидрирования УНТ бездефектные конфигурации остаются устойчивыми, а барьеры для образования и отжига дефектов SW либо существенно понижаются, либо изменяются крайне незначительно.

При гидрировании механическая жесткость обеих УНТ уменьшается. Дефекты SW приводят к уменьшению жесткости как негидрированных, так и гидрированных УНТ.

#### Список литературы

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] S. Iijima. *Nature* **354**, 56 (1991).
- [3] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science* **306**, 666 (2004).
- [4] A.J. Stone, D.J. Wales. *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1986).
- [5] B.R. Eggen, M.I. Heggie, G. Jungnickel, C.D. Latham, R. Jones, P.R. Briddon. *Science* **272**, 87 (1996).
- [6] Q. Lu, B. Bhattacharya. *Nanotechnology* **16**, 555 (2005).
- [7] L. Pan, Z. Shen, Y. Jia, X. Dai. *Physica B* **407**, 2763 (2012).
- [8] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato. *Chem. Rev.* **106**, 1105 (2006).
- [9] C. Wang, G. Zhou, H. Liu, W. Duan. *J. Phys. Chem. B* **110**, 10266 (2006).
- [10] R. Ansari, S. Ajori, B. Motevalli. *Superlat. Microstr.* **51**, 274 (2012).
- [11] S.N. Shirodkar, U.V. Waghmare. *Phys. Rev. B* **86**, 165401 (2012).
- [12] С.С. Моливер, Р.Р. Зимагуллов, А.Л. Семенов. *Письма в ЖТФ* **37**, 68 (2011).
- [13] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **60**, 160 (2018).
- [14] J.-Y. Yi, J. Bernholc. *Chem. Phys. Lett.* **403**, 359 (2005).
- [15] A.J.M. Nascimento, R.W. Nunes. *Nanotechnology* **24**, 435707 (2013).
- [16] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **57**, 2485 (2015).
- [17] D. Stojkovic, P. Zhang, V.H. Crespi. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 125502 (2001).
- [18] M. Kabir, K.J. Van Vliet. *J. Phys. Chem. C* **120**, 1989 (2016).
- [19] G.V. Vineyard. *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 121 (1957).
- [20] M.M. Maslov, A.I. Podlivaev, K.P. Katin. *Molecular Simulation* **42**, 305 (2016).
- [21] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *ФТТ* **50**, 1146 (2008).
- [22] K.P. Katin, V.S. Prudkovskiy, M.M. Maslov. *Physica E* **81**, 1 (2016).
- [23] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *Письма в ЖЭТФ* **104**, 192 (2016).
- [24] M.M. Maslov, K.P. Katin. *Chem. Phys. Lett.* **644**, 280 (2016).
- [25] L.G. Zhou, S.-Q. Shi. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1222 (2003).
- [26] L.-M. Peng, Z.L. Zhang, Z.Q. Xue, Q.D. Wu, Z.N. Gu, D.G. Pettifor. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3249 (2000).
- [27] T.C. Fitzgibbons, M. Guthrie, E. Xu, V.H. Crespi, S.K. Davidowski, G.D. Cody, N. Alem, J.V. Badding. *Nature Mater.* **14**, 43 (2015).
- [28] R.E. Roman, K. Kwan, S.W. Cranford. *Nano Lett.* **15**, 1585 (2015).
- [29] C.D. Reddy, S. Rajendran, K.M. Liew. *Nanotechnology* **17**, 864 (2006).
- [30] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4502 (1998).
- [31] О.Е. Глухова, О.А. Терентьев. *ФТТ* **48**, 1329 (2006).
- [32] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson. *Nature* **381**, 678 (1996).